

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**

**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI -CONSTANTINE**

**FACULTE DES SCIENCES**

**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre : ...

Série :.....

**MEMOIRE**

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE**

**MAGISTER EN SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION : METALLURGIE**

**INTITULE :**

**CALCUL DE L'ENERGIE DE SEGREGATION SUPERFIELLE**

**DANS DES ALLIAGES DE METAUX C. F. C**

**(Ni, Rh, Ir, Pd, Pt)**

**Par**

**SIHEM MENASSEL**

**Soutenu le**

**devant la commission d'examen :**

**Présidente : N. Rouag**

**Prof. Univ. de Constantine**

**Rapporteur : O. Khalfallah**

**Prof. Univ. de Constantine**

**Examineurs: B. Lezzar**

**MC. Univ. de Constantine**

**Z. E. Ouili**

**MC. Univ. de Constantine**

**A . Roustila**

**MC. Univ. de Constantine**

## Remerciements

*Tout d'abord remercions Dieu le tout puissant qui nous a éclairé vers le bon chemin.*

*Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Microstructures et Défauts dans les Matériaux sous la direction conjointe du Professeur **O. Khalfallah** et du Dr **B. Lezzar** Maître de conférence à l'université de Constantine.*

*J'adresse mes remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur **O. Khalfallah** pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, de m'avoir initié à la recherche et pour son éternel désir de perfection et sa gentillesse, sa disponibilité à mon égard et la réalisation de ce travail.*

*Mes sincères remerciements vont à Monsieur **B. Lezzar** pour sa générosité, sa constante disponibilité et pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée pendant la réalisation de ce travail*

*J'exprime ma gratitude à Mlle le Professeur **N. Rouag** pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Z. E. Ouili** et Mme **Atika Roustila**, Maîtres de Conférences à l'Université Mentouri, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*C'est un devoir agréable pour moi de remercier aujourd'hui Mme **Zeghda Larouk**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'elle. Je tiens aussi à lui exprimer toute ma gratitude pour le temps qu'elle m'a consacré pour l'écriture des résumés.*

*Je remercie tous les amis pour leur soutien moral et tous ceux qui, de près ou de loin, ont permis la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail à tous ceux que j'aime et que j'estime en particulier*

### *A mes parents*

*Qui m'ont suivie tout au long du chemin de la vie. Vous restez toujours les joyaux de ma vie.*

*Vous serez toujours mon plus grand exemple. J'espère un jour vous ressembler.*

*Avec tout mon amour*

### *A toute ma famille*

*Mes frères et mes sœurs, pour leur compréhension et leur aide inestimable.*

### *A ma petite famille*

*Mes anges les plus adorables Sara et Mohamed*

*A mon mari, pour son soutien moral, son encouragement sa patience et ses conseils.*

### *A ma très chère nouvelle famille*

*A ma belle mère mon beau père mes belles soeurs et mes beaux frères.*

*Pour votre soutien moral que m'avez apportés durant cette période*

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
<b>1. Théorie et modèles de la ségrégation superficielle</b>	
1.1. Surfaces.....	3
1.1.1. Définition.....	3
1.1.2. Structure des surfaces.....	4
- Structures atomiques à 0 K.....	4
. Surfaces singulières.....	4
. Surface vicinales : modèle T L K.....	4
. Surfaces quelconques.....	7
- Effet de la température.....	7
1.1.3. Energie de surface.....	8
- Définition .....	8
- Energie de surface et propriétés physiques d'un solide.....	8
1.2. Ségrégation.....	10
- Ségrégation d'équilibre.....	10
- Ségrégation hors d'équilibre.....	10
1.2.1. Modèles énergétiques de la ségrégation.....	11
1.2.2. Modèle atomistique.....	14
- Energie de ségrégation.....	14
- Forces motrices de la ségrégation.....	14
<b>2. Techniques d'étude de la ségrégation superficielle</b>	
2.1. Techniques de simulation .....	17
2.1.1. Potentiels.....	17
- Potentiels de paires.....	20
- Potentiels à trois corps.....	23
- Fonctionnelles de paires.....	25
- Conditions aux limites périodiques.....	28
2.1.2. Techniques de simulation.....	28
- Monte Carlo.....	29
- Dynamique Moléculaire.....	31
- Ab initio.....	32

2.2. Techniques expérimentales .....	34
2.2.1. Spectrométrie des électrons Auger.....	34
2.2.2. Sonde atomique.....	36
<b>3. Structures des surfaces CFC</b>	
3.1. Présentation de la surface (100) .....	38
3.2. Structure de la surface (100) .....	38
3.3. Structure atomique d'une surface.....	40
3.4. Structures non relaxées .....	40
<b>4. Energies de ségrégation en surface (100)</b>	
4.1. Ségrégation superficielle.....	43
4.2. Choix du potentiel .....	44
4.3. Choix des alliages et de l'interface .....	45
4.4. Calcul des énergies de ségrégation par plan .....	45
4.5. Forces motrices de la ségrégation superficielle. ....	49
4.5.1. Décomposition à deux effets.....	49
4.5.2. Décomposition à trois effets.....	56
<b>Conclusion</b> .....	59
<b>Annexes</b> .....	61
<b>Bibliographie</b> .....	63

### Introduction

Un grand nombre de propriétés macroscopiques des alliages dépend des défauts qu'ils contiennent : les défauts ponctuels, lacunes, substitutionnels et interstitiels, les dislocations, les fautes d'empilements, les joints de grains et les surfaces. A l'échelle atomique, ces défauts sont caractérisés par des liaisons coupées et des liaisons distordues.

La ségrégation interfaciale est un phénomène général qui affecte, de manière plus ou moins marquée, tout système chimique dès lors qu'il est constitué d'au moins deux éléments. Le phénomène est généralement peu important et sans conséquences pratiques visibles et peut donc être ignoré. Dans le cas des matériaux métalliques, les ségrégations interfaciales d'impuretés ont cependant retenu l'attention des métallurgistes, en raison des modifications spectaculaires qu'elles entraînent souvent sur les propriétés d'usage des matériaux concernés.

L'étude qui suit porte sur la ségrégation en surface dans des alliages dilués de métaux de structure cubique à face centrée à base de nickel. Nous considérons des systèmes binaires dans la limite de la solution infiniment diluée, soit la matrice avec un seul atome d'impureté. Les alliages retenus sont Ni(Pt), Ni(Pd), Ni(Ir), Ni(Rh) et leurs inverses Pt (Ni), Pd (Ni), Ir (Ni), Rh (Ni) . Les autres alliages de métaux CFC ont fait l'objet d'une étude précédente.

Ce travail a pour objectif principal la validation du modèle relatif aux forces motrices de la ségrégation en surface : effet de taille, effet d'excès de cohésion et effet d'alliage, et cela pour tous les alliages mentionnés ci-dessus.

Les énergies de ségrégation sont calculées en surface par la méthode de la dynamique moléculaire dans sa version trempée.

Le mémoire s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre décrit les différents types de surfaces et les différents modèles de la ségrégation.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les techniques d'étude de la ségrégation en surface. L'étude à l'échelle atomique de la ségrégation en surface par simulation numérique nécessite en premier lieu des potentiels atomiques adaptés à chaque type d'alliage, nous décrivons également dans ce chapitre les potentiels interatomiques utilisés. Nous décrivons brièvement les différentes techniques de simulation, dynamique moléculaire, Monte Carlo et Ab-Initio. Nous terminons ce chapitre par un aperçu sur les principales techniques expérimentales.

Le chapitre 3 est consacré à la construction des structures de surfaces dans des métaux cfc

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de la ségrégation dans le cas de la surface (100). On notera que pour les deux autres surfaces de faible indice, (110) et (111), on obtient globalement le même comportement. Nous tentons également de reconstruire l'énergie de ségrégation par les contributions des trois forces motrices possibles : effet de taille, effet d'excès de cohésion et effet d'alliage.

A la fin de ce mémoire, nous présentons une conclusion et les perspectives ouvertes par cette étude.

## **1.1. Surfaces**

### **1.1.1. Définition**

Dans les matériaux on considère la surface comme une région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à, parfois, quelques centaines de micromètres. Dans cette région le matériau réalise la transition entre son volume intérieur et le milieu environnant. Par milieu environnant on entend aussi bien le vide, une atmosphère, un liquide, des solides environnants qui exercent des actions de contacts mécaniques ou électriques.

Les recherches réalisées au cours des dernières décennies montrent clairement la distinction entre les propriétés volumiques et les propriétés surfaciques des matériaux ainsi que l'existence de relations entre ces propriétés surfaciques et les propriétés d'emploi. Toutes les grandes propriétés technologiques comme la tenue à la corrosion, le comportement au frottement (tribologie) et à l'usure, l'adhésion ... sont des propriétés de surface des matériaux.

La thermodynamique nous enseigne que tout système cherche spontanément à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. La surface est donc réactive et cherche à abaisser son énergie par :

- Interaction avec son environnement physico-chimique (adsorption de molécules, oxydation, décarburation),
- Interaction avec son propre volume : modification de la composition chimique superficielle par ségrégation superficielle d'impuretés ou d'éléments d'alliages provenant du volume.
- Auto modification: modification de son aire, de ses contraintes mécaniques, de sa microstructure (relaxation, reconstruction),
- Développement de mécanismes d'adhésion avec des corps voisins (collage, capture de bactéries, formation de biofilms) [1].

Du point de vue chimique et cristallographique la surface d'un solide est constituée par la dernière couche d'atomes c'est-à-dire par des atomes qui sont dans un état de liaison différent des atomes du volume, l'existence des liaisons atomiques non compensées du côté extérieur au solide confère aux surfaces leur réactivité chimique.

Dans le milieu ambiant, cette réactivité a pour effet de provoquer la contamination des surfaces par des mécanismes physiques (adsorption) ou chimiques (réaction) qui tendent à stabiliser la surface et la transforment, et pour la même raison, les forces interatomiques n'étant plus équilibrées pour les atomes de surface, la distance entre les deux dernières couches d'atomes est différente de la distance moyenne entre plans atomiques dans le volume.



Dans le cas des métaux, il y a contraction des deux dernières couches, et la concentration des éléments ségrévés peut atteindre ou dépasser les 10% [2].

### **1.1.2. Structure des surfaces**

Il est utile de pouvoir visualiser les structures atomiques des surfaces, parce que beaucoup de phénomènes importants tels que les mécanismes et les cinétiques de la croissance et nucléation du cristal, adsorption et ségrégation en surface et même la définition de la surface dépendent directement de la structure atomique et des défauts présents, on distingue deux types de structure atomique des surfaces [3].

#### **- Structures atomiques à 0 K**

La surface des corps purs amorphes tels que les liquides présente une structure unique (une distribution d'atomes au hasard). Dans les corps cristallisés, la structure des surfaces doit respecter les règles de constitution des cristaux et l'anisotropie de nombreuses propriétés cristallines se retrouve dans les propriétés superficielles. L'organisation des atomes sur la surface réelle dérive directement de l'arrangement atomique dans le cristal.

On distingue trois cas :

##### **▪ Les surfaces singulières**

Leur description peut se faire à partir de la maille cristalline élémentaire du métal, à l'échelle atomique, elles sont planes et seuls les atomes de la première couche n'ont pas leur entourage normal de premiers voisins, la rugosité de ces surfaces est faible, les plans {111} et {100} du système c.f.c sont des surfaces singulières. Dans le cas des surfaces de plan {110}, deux plans successifs sont concernés par l'absence de premiers voisins, la rugosité est plus importante figure (1.1).

##### **▪ Les surface vicinales : Le modèle T L K**

Ce sont des surfaces faiblement désorientées par rapport à une surface singulière. Elles sont formées de terrasses (Terrasse) de bas indices cristallographiques, séparées par des marches monoatomiques (Ledge) sur lesquels apparaissent des crans (Kink) figure (1.2).

La longueur moyenne des marches dépend de la désorientation de la surface vicinale, degré d'angle de désorientation correspond à des marches de 1  $\mu\text{m}$  de largeur environ, l'émergence de dislocations vis crée aussi des crans sur la surface [2].

L'énergie de surface est une fonction de l'orientation qui comporte les contributions de l'entropie et de l'enthalpie qui s'écrit sous la forme :

$$\gamma^{SV} = \gamma_0^{SV} \cos\theta + \left(\frac{\eta E_1}{h_1}\right) \sin\theta \quad (1.1)$$

où

$\gamma_0^{SV}$  : énergie de la surface singulière

$\eta$  : paramètre phénoménologique qui quantifie l'entropie de la marche  $E_1$ ,

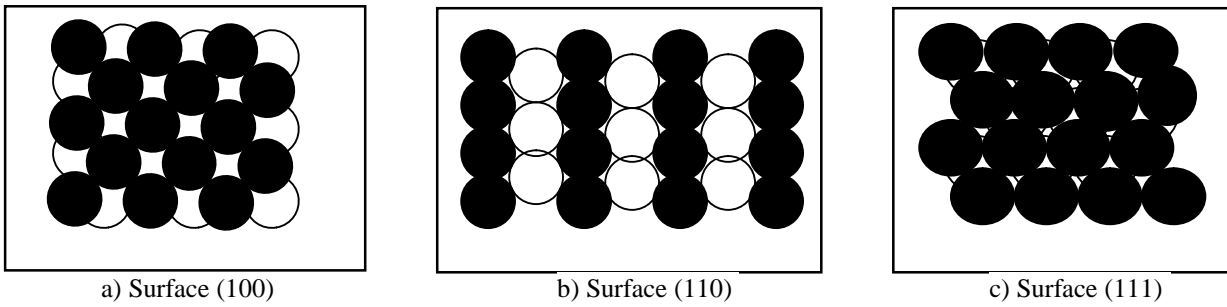


Figure (1.1) : (a) surface (100), (b) surface (110) et (c) surface (111) [2]

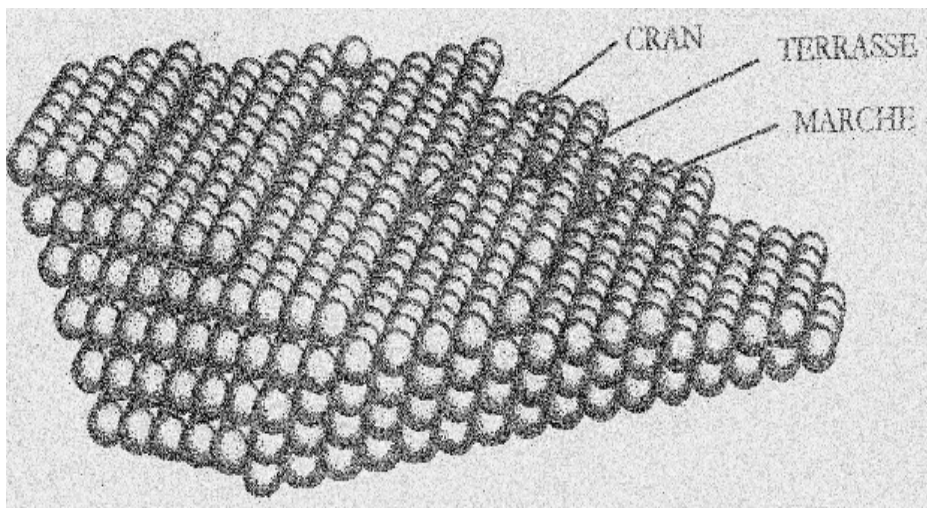


Figure (1.2) : Description schématique du modèle TLK [2]

Les défauts de surface observés dans la figure (1.3) sont présents à l'équilibre à toute température au dessus de 0°K pour les raisons thermodynamiques. Ils sont semblables à des atomes interstitiels ou des lacunes en volume des cristaux à l'équilibre [3].

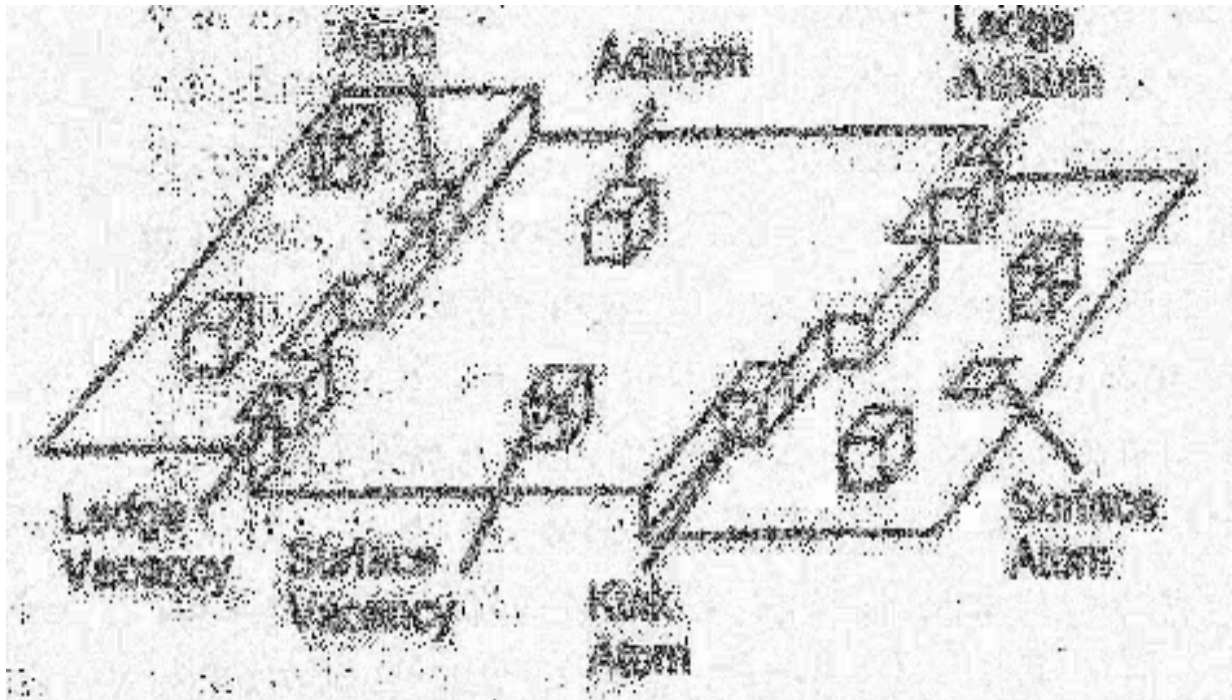


Figure (1.3) : Schéma d'une surface vicinale : marche monoatomique, atomes et lacunes sur des terrasses et des marches [3]



Figure (1.4) : Surface facettée [2]

### ▪ Les surfaces quelconques

Elles ne peuvent pas être décrites simplement à l'échelle atomique, leur rugosité est importante et les perturbations atomiques qu'elles provoquent s'étendent donc sur plusieurs couches, ces surfaces sont les plus fréquentes dans les matériaux métalliques.

La surface réelle des métaux présente une autre caractéristique, elle est presque toujours composite en raison du caractère polycristallin de la plupart des métaux. Une surface métallique présente donc une structure mosaïque, l'émergence de chaque grain à la surface se faisant selon des indices cristallographiques quelconques et différents de ceux des grains voisins, puisque chaque grain du polycristal est, en principe, désorienté de manière aléatoire par rapport à ses voisins.

Une surface polycristalline peut se rapprocher par ses propriétés (densité atomique, réactivité) de celle d'une surface monocristalline s'il se forme des textures dans le polycristal. Dans ce cas, l'orientation préférentielle des grains du métal par rapport aux formes extérieures de la pièce (surface, direction de laminage d'une tôle, direction d'étirage d'un fil) peut augmenter la fréquence de l'apparition sur la surface de faces d'indices cristallographiques donnés, plus la texture est marquée, plus les propriétés de la surface polycristalline se rapprocheront de celle du plan cristallographique concerné par la texture.

### - Effet de la température sur la structure

La description précédente correspondrait à la situation dans laquelle se trouveraient les surfaces au zéro absolu. Aux températures supérieures, deux effets viennent modifier cette description :

- La formation de défauts par agitation thermique : ces défauts sont stabilisés par abaissement de l'énergie libre de la surface associée à l'entropie de configuration, au même titre que dans le volume. Les défauts concernés sont surtout des crans (sur les marches) et des lacunes superficielles. La formation des lacunes en surface requiert une énergie moindre que dans le volume et la concentration des lacunes superficielles est en équilibre avec la température. Les crans dont l'énergie de formation est estimée à quelques dixièmes d'eV sont aussi des défauts d'équilibre thermique.

- Le facettage : les surfaces singulières sont celles qui présentent l'énergie superficielle minimale. Toute surface réelle complexe tendra donc à évoluer vers la formation de facettes constituées de surface d'indices simples (figure 1.4), donc de moindre énergie superficielle  $\gamma$ , même au prix d'une augmentation de l'aire  $A$  de la surface sous la condition que  $\int_s \gamma dA$  soit plus faible sur la surface facettée. Cette transformation suppose aussi que la température soit

suffisante pour que les atomes disposent de la mobilité nécessaire pour effectuer ce réarrangement.

L'énergie superficielle ayant une composante chimique, des variations de composition des surfaces peuvent aussi contribuer à leur facettage.

### 1.1.3. Energie de surface

Les atomes sur une surface ou une interface sont dans un environnement qui est nettement différent de celui dans le volume du solide. Il est donc nécessaire de mesurer les propriétés en excès des surfaces et des interfaces.

#### - Energie de surface et fonctions thermodynamiques

Pour créer une surface d'aire  $A$  nous devons effectuer un travail  $w$  sur le système ce qui nécessite de couper des liaisons et d'enlever les atomes voisins dans des conditions d'équilibre de température et de pression

$$dw = \gamma dA \quad (1.2)$$

ou  $\gamma$  : énergie de la surface

$A$  : aire de la surface

#### - Corrélation entre l'énergie de surface et les propriétés physiques d'un solide

Une corrélation forte existe entre les énergies de surface des solides et leurs propriétés physiques. La base de cette corrélation est que l'énergie de surface et toutes les propriétés physiques dépendent de la force de la liaison interatomique.

Les atomes sur une surface n'ont pas autant de proches voisins que ceux dans le volume, et leurs énergies sont plus hautes, l'intensité de l'énergie de surface dépend du nombre des liaisons cassées lié aux atomes de surface et de la force des liaisons cassées.

Il y a un rapport linéaire entre les énergies de surface mesurées expérimentalement et les chaleurs de sublimation (figure 1.5) et les modules d'élasticité (figure 1.6).

L'énergie de surface d'un métal peut être estimée à partir d'une de ses propriétés physiques telle que l'enthalpie de sublimation.

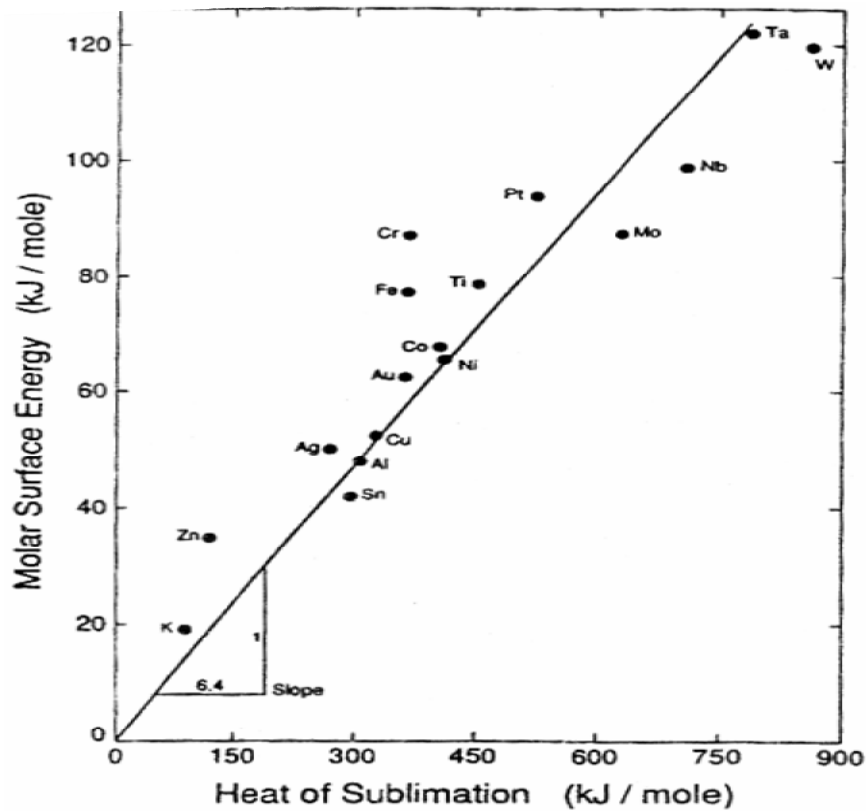


Figure (1.5): Relation entre l'énergie de surface des métaux et leurs chaleur de sublimation [3]

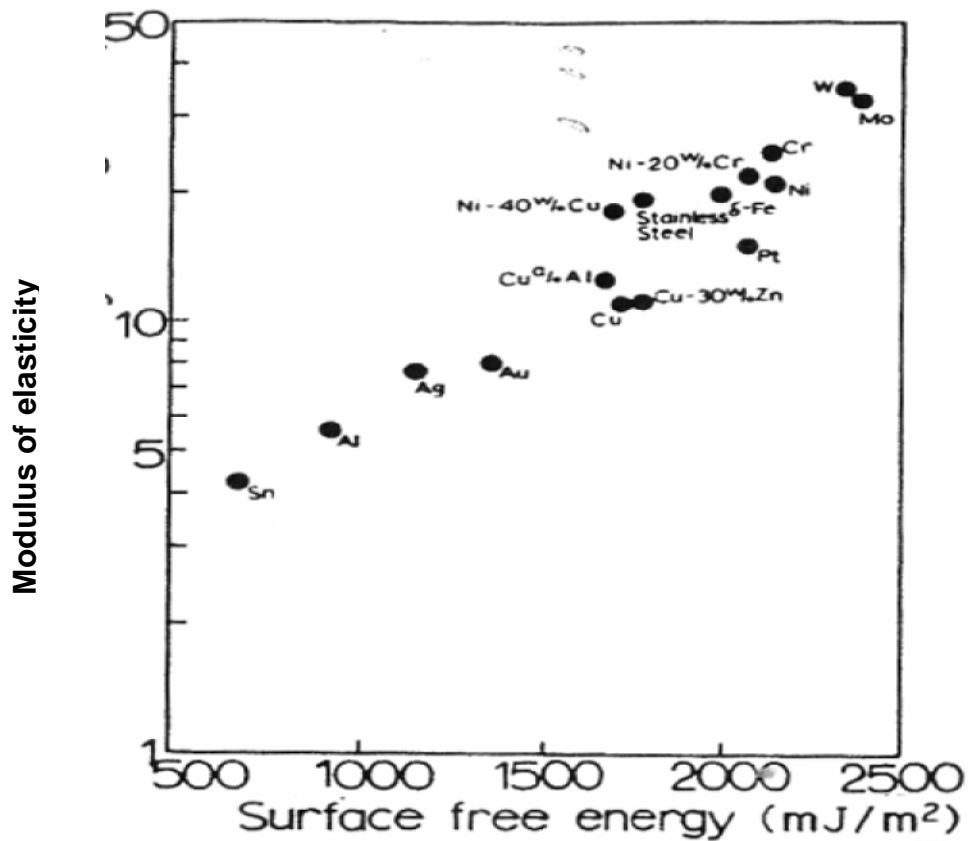


Figure. (1.6) : Relation entre l'énergie de surface des métaux et leurs modules d'élasticité [3]

## 1.2. Ségrégation

La concentration au voisinage d'un défaut (tel qu'une surface ou un joint de grains) dans un alliage  $A_{1-c}B_c$  diffère généralement de celle du volume, ce phénomène connu sous le terme de ségrégation superficielle ou intergranulaire a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques montrant une grande variété de comportements suivant les alliages étudiés (jusqu'aux phénomènes de pré-précipitation : apparition de composés qui n'existent pas en volume...). Afin de mieux comprendre les moteurs énergétiques pilotant ce phénomène, il est nécessaire de le décrire à l'échelle atomique [4].

- **Ségrégation d'équilibre**

La ségrégation d'équilibre se produit en raison des inhomogénéités dans le matériau où le nombre de sites pour lesquels les atomes de soluté ont une énergie libre inférieure est élevé. Ces sites apparaissent aux interfaces telles que la surface libre, les joints de grains, aussi bien que sur les défauts d'empilement et les dislocations.

L'interface peut être le lieu d'une ségrégation d'équilibre, dite aussi ségrégation de Gibbs. L'introduction des atomes étrangers dans la structure de l'interface modifie son énergie libre. Les éléments dissous qui abaissent l'énergie interfaciale se déplacent vers l'interface, et ceux qui l'augmentent s'en éloignent.

Il apparaît de part et d'autre du plan de l'interface une variation de composition, sur une profondeur de l'ordre de 1 nm, qui ne dépend que de l'équilibre local de la distribution des atomes entre l'interface et son proche voisinage.

Le terme de ségrégation d'équilibre est réservé à des variations de composition très localisées qui subsistent après un long maintien thermique d'homogénéisation.

La ségrégation d'équilibre est un phénomène qui intervient à toute température mais qui est accentué quand la température diminue [5].

- **Ségrégation hors d'équilibre**

La ségrégation hors équilibre des éléments d'alliage sur des surfaces et aux interfaces est un phénomène très répandu. Elle se produit à la suite de deux processus fondamentalement différents:

a- Le transfert préférentiel de composants d'alliage à travers les interfaces internes, il est induit par évaporation, dissolution ou oxydation préférentielle.

b- L'accouplement préférentiel entre les composants d'alliage et les flux de défauts. Les défauts coulent vers les puits, ou émanent des sources après des changements de température ou

pendant l'irradiation avec des particules énergiques qui produisent des lacunes et des interstitiels dans toutes les cristallites. Ces défauts qui échappent à la recombinaison mutuelle migrent, aux températures élevées, vers les puits de défauts tels que les surfaces et les interfaces [6].

### 1.2.1 Modèles énergétiques de la ségrégation [7]

Les éléments d'alliages et les impuretés des systèmes ségrégent souvent à la surface ou dans la région proche de la surface d'un solide. De nombreuses propriétés des matériaux dépendent des propriétés surfaciques, la ségrégation joue un rôle important dans diverses phénomènes tels que: la catalyse, l'adsorption chimique, la corrosion, l'émission thermoionique, la croissance des cristaux, etc... . Par conséquent, une compréhension de ces phénomènes de surface exige non seulement une connaissance de la structure cristalline, mais également la composition à la surface.

La composition de surface, alternativement, dépend de la thermodynamique de la ségrégation vers la surface.

Au siècle passé, Gibbs a prédit qu'un des composants de l'alliage ségrége vers la surface, si la tension superficielle diminue quand la concentration en surface de ce composant augmente. Malheureusement, la relation entre la composition superficielle et l'énergie de surface est très peu connue. Par conséquent, beaucoup d'approches alternatives pour prédire la ségrégation en surface ont été suggérées. Il y a trente-cinq ans, McLean a proposé un modèle de ségrégation qui est une variante de l'isotherme d'adsorption de surface classique de Langmuir et qui est valide à la fois pour la ségrégation aux joints de grains et aux surfaces libres. Ce modèle se réduit à la prévision suivante:

$$\frac{C_i}{1 - C_i} = \frac{c_v}{1 - c_v} \exp. \left( -\frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (1.3)$$

où  $C_i$  est la concentration interfaciale de l'impureté ou du soluté;  $C_v$  est la concentration en volume du corps dissous;  $\Delta G$  est l'excès atomique partiel de l'énergie libre de la ségrégation ou de la chaleur de la ségrégation, et qui est pris comme *constant*. Cette expression ignore toutes interactions entre les atomes d'impureté, et limite la ségrégation d'interface à un seul plan atomique consistant en des sites atomiques équivalents. Ces restrictions suggèrent que l'équation (1.3) est seulement approximative et la plus appropriée pour les concentrations d'interfaces diluées et en volume

McLean a estimé la force motrice pour l'adsorption comme l'énergie de déformation du soluté dans le volume. Ceci suppose que l'énergie de déformation induite par la différence des tailles atomiques entre le soluté et le solvant doit être complètement relaxée par l'échange d'un



atome de soluté situé en volume avec un atome de solvant situé en surface. Dans ce modèle, la ségrégation du soluté vers la surface se produira toujours. Ceci, naturellement, ne peut pas expliquer plusieurs observations expérimentales dans lesquelles la surface devient enrichie en atomes de solvant.

Defay a estimé la **chaleur de ségrégation** en évaluant le changement du nombre de liaisons, entre les plus proches voisins, qui se produit quand un atome de l'espèce qui ségrége, situé dans le volume, échange sa position avec un atome de l'autre espèce, situé à la surface. Cette méthode (connue sous le nom de solution régulière, réseau de gaz, ou modèle des liaisons coupées) qui plus tard a été prolongée pour inclure quatre plans en dessous de la surface par Williams et Nason. Pour un modèle de mono couche de surface, la chaleur de ségrégation est la suivante:

$$\Delta G = \frac{Z_V}{Z} \Delta H_{sub} + 2\omega (ZC_V - Z_I C_I - Z_V C_V - \frac{1}{2} Z_V) \quad (1.4)$$

où  $\Delta H_{sub}$  est lié à la différence entre les énergies de sublimation des atomes de A et de B,  $\omega$  est le paramètre de la solution régulière défini comme  $[\epsilon_{AB} - 0.5(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})]$ ;  $\epsilon_{AB}$ ,  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  sont les énergies d'interaction des proches voisins A-B, A-A, et B-B,  $Z_I$ ,  $Z_V$ , et  $Z$  sont les coordinences ou nombre de proches voisins dans le plan de la surface, avec les plans parallèles à la surface (ie, liaisons coupées quand la surface est formée), et le nombre de plus proches voisins en volume dans le cristal parfait, respectivement. Ce modèle est simple à appliquer mais il surestime le degré de la ségrégation.

Wynblatt et Ku ont remplacé la différence des énergies de sublimation dans l'équation (1.4) par la différence des énergies de surface des deux éléments (solvant et soluté), et ont calculé le paramètre de solution régulière de la chaleur du mélange. Dans ce modèle, la chaleur de ségrégation est donnée par :

$$\Delta G = \Delta(\gamma\sigma) + 2\omega (ZC_M - Z_I C_I - Z_V C_M - \frac{1}{2} Z_V) \quad (1.6)$$

Où  $\gamma$  et  $\sigma$  sont l'énergie de surface et l'aire de la surface par atome dans les systèmes purs. La relaxation de surface est automatiquement prise en compte par le terme de la différence des énergies libres de surface dans l'équation (1.6).

Devant les insuffisances du modèle à base de l'énergie de surface et du modèle des liaisons coupées, Wynblatt et Ku proposent que l'énergie libre du système total devrait inclure les contributions des énergies de surface et de déformation en les combinant comme la somme de deux termes indépendants. La contribution de l'énergie de surface est estimée à partir de

l'équation (1.6) et la contribution de l'énergie de déformation à partir de l'analyse de l'écart paramétrique élastique de Friedel.

$$E_{el} = - \frac{24PK_A G_B r_A r_B (r_A - r_B)^2}{3K_A r_A + 4G_B r_B} \quad (1.7)$$

Où  $K_A$  est le module en volume de A pur (A est le soluté);  $G_B$  est le module de cisaillement de B pur;  $r_A$  et  $r_B$  sont les rayons atomiques de A pur et de B pur, respectivement. Bien que, ce modèle fonctionne raisonnablement bien pour des cas dilués et peut être modifié pour décrire des surfaces d'alliages binaires ordonnés, la validité des hypothèses de l'élasticité linéaire et la relaxation complète de l'énergie de déformation par la ségrégation peut être mise en doute.

Abraham et al.[7] Ont utilisés des potentiels de paires de Lennard-Jones et les simulations par Monte Carlo pour déterminer la chaleur de ségrégation. Ils ont défini le joint séparant les régions de ségrégation du solvant et du soluté dans les espaces  $\varepsilon^* - \sigma^*$  et  $\gamma^* - \sigma^*$  en déterminant la valeur de  $\varepsilon^*$ ,  $\sigma^*$  et  $\gamma^*$  à la chaleur nulle de ségrégation, où  $\varepsilon^*$ ,  $\sigma^*$  et  $\gamma^*$  sont les rapports intensité de liaison, surface-énergie, et le rapport des tailles atomiques, respectivement. Les effets de l'intensité de la liaison et la différence des tailles atomique étaient automatiquement inclus, et ces auteurs ont démontré que le traitement par l'élasticité linéaire de l'énergie de déformation surestime la diminution de l'énergie de déformation (particulièrement pour le cas où l'atome du soluté a une taille inférieure à celle de l'atome de solvant). Ils ont également constaté que les gros atomes de soluté ont une plus grande tendance à ségréger que les petits atomes, puisque la déformation du réseau est plus importante pour les gros atomes. Bien que la théorie, basée sur les résultats de la simulation, prévoit avec succès quel élément va ségréger dans environ 85% des cas examinés. Elle n'a pas été conçue pour évaluer quantitativement l'intensité de la ségrégation et est seulement applicable dans les cas dilués.

Une approche alternative pour déterminer quel élément ségrége a été suggérée par Burton et Maclin. Observant qu'une surface solide diffère du volume par des caractéristiques semblables à celles d'un liquide (symétrie inférieure, coordination inférieure, et aucune contrainte élastique). Ils ont proposé que le soluté ségrége si l'équilibre solide-liquide est tel que le liquide soit plus riche en soluté et la séparation entre le solidus et le liquidus est grande. Ils ont pu montrer que la plupart des résultats expérimentaux pouvaient être rationalisés avec ce concept. Malheureusement, ce type de critère ne peut pas prévoir le degré de la ségrégation en surface, et il n'indique pas quelle doit être la largeur de séparation entre le solidus et le liquidus pour que la ségrégation ait lieu

### 1.2.2 Modèle atomistique

#### - Energie de ségrégation

Dans l'hypothèse de la solution infiniment diluée, l'énergie de la ségrégation d'un atome de soluté au site  $i$ ,  $\Delta E_i^{\text{seg}}$ , est calculée par :

$$\Delta E_i^{\text{seg}} = E_i^{\text{tot}}(\text{soluté}) - E_b^{\text{tot}}(\text{soluté}) \quad (1.8)$$

Où  $E_i^{\text{tot}}$  (soluté) est l'énergie totale du système relaxé avec un atome de soluté situé au site  $i$ . Une valeur négative de l'énergie de ségrégation indique que le site  $i$  est favorable à la ségrégation. Pour les alliages métalliques à dilution infinie, les sites à considérer sont des sites atomiques (substitution d'un atome de solvant par un atome de soluté).

#### - Forces motrices de la ségrégation :

Dans les métaux, les forces motrices de la ségrégation en surface ou aux joints de grains ont été identifiées comme un effet de taille, un effet de cohésion et un effet d'alliage [8, 9, 10,11].

Il existe déjà de nombreuses études par simulation de la ségrégation aussi bien inter granulaire que superficielle à l'échelle atomique [12, 13, 14, 15,16]. Une étude précise des contributions relatives des trois forces motrices sus-citées a été faite pour la ségrégation de l'argent dans le cuivre ou du cuivre dans l'argent pour la surface (100).

On modélise la ségrégation à l'échelle atomique dans le but d'identifier les phénomènes physiques qui la gouvernent et que l'on appelle traditionnellement forces motrices. Le modèle de Wynblatt et Ku propose la synthèse entre l'approche chimique de Defay et Prigogine développée pour les surfaces des liquides (liaisons coupées aux premiers voisins) [17] et l'approche élastique de Mc Lean développée pour les interfaces [18].

L'énergie de ségrégation est considérée comme la somme d'un terme chimique dû à l'altération des liaisons et d'un terme élastique dû à l'énergie de déformation élastique.

$$\Delta E^{\text{seg}} = \Delta E^{\text{chim}} + \Delta E^{\text{elas}} \quad (1.9)$$

Le terme relatif à l'énergie de déformation élastique,  $\Delta E^{\text{elas}}$ , est estimé par la relation (1.7). Ou formule de Friedel [18, 19, 20, 21].

Dans le modèle de Defay et Prigogine  $\Delta E^{\text{chim}}$  est développé en champ moyen à l'aide d'un hamiltonien limité à des interactions de paires entre premiers voisins sur un réseau rigide. Il est décomposable en un terme qui correspond à un effet d'énergie d'excès de cohésion de site et un terme qui fait intervenir l'enthalpie de mélange entre le solvant et le soluté et les liaisons chimiques modifiées. Ce dernier terme est parfois appelé terme d'alliage.

Ce formalisme originellement développé en considérant des potentiels de paires a été étendu à l'utilisation de potentiels à n-corps de type Finnis-Sinclair en définissant des interactions de paires effectives [10, 15].

$$\Delta E_i^{\text{chim}} = \Delta e_i^{\text{xcOH}} + \Delta E_i^{\text{alliage}} \quad (1.10)$$

$$\Delta E_i^{\text{seg}} = \Delta e_i^{\text{xcOH}} + \Delta E_i^{\text{alliage}} + \Delta E_i^{\text{taille}} \quad (1.11)$$

Bien qu'il s'agisse d'une approche en champ moyen sur réseau rigide, ces termes sont immédiatement adaptables à un calcul atomique par site incluant les relaxations atomiques sauf pour le terme d'alliage [15, 16].

L'effet de taille élastique  $\Delta E_i^{\text{taille}}$  est calculé par la méthode de l'impureté fictive

L'effet de cohésion  $\Delta e_i^{\text{xcOH}}$  correspond à une différence d'énergies d'excès de cohésion au site i, définie de la manière suivante pour un système M(I) :

$$\Delta e_i^{\text{xcOH}} [M(I)] = e_i^{\text{xcOH}}(I) - e_i^{\text{xcOH}}(M) \quad (1.12)$$

Où  $e_i^{\text{xcOH}}(A)$  représente l'énergie d'excès de cohésion de l'atome de site i dans le système pur A :  $e_i^{\text{xcOH}}(A) = E_i(A) - E_{\text{coh}}(A)$ . Cette énergie d'excès  $e_i^{\text{xcOH}}(A)$  n'est pas forcément d'autant plus élevée que l'énergie de cohésion du matériau A parfait  $E_{\text{coh}}(A)$  est élevée.

Dans les surfaces, l'estimation du terme d'alliage nécessite le calcul des interactions effectives de paires (EPI, Effectif Pair Interaction) dans le volume et proche du défaut.

L'effet d'alliage  $\Delta H^{\text{alliage}}$  est évalué, dans la limite de la solution infiniment diluée, par le calcul des interactions effectives de paires  $V_R$  [22]. :

$$\Delta E_{p,R}^{\text{alloy}} = V_R \left( Z_R^{\text{tot}} - \sum_{p'=-q}^{p'+q} Z_R^{p,p'} \right) \quad (1.13)$$

$Z_R$  : nombre de coordinence pour la couche de voisins d'ordre R

$Z_R^{p,p'}$  : nombre de voisins d'ordre R compris entre les plans p et p'

$$V_R = \frac{1}{2} (V_R^{\text{AA}} + V_R^{\text{BB}} - 2 V_R^{\text{AB}}) \quad (1.14)$$

$V_R$  est calculé dans la matrice par

$$V_R = \frac{\Delta H_R}{2} \quad (1.15)$$

$\Delta H_R$  est calculé comme différence d'énergie entre un système avec deux atomes de soluté isolés et le même système avec ces deux atomes de soluté en position de voisins d'ordre R [23].

Le principe du calcul des interactions de paires effectives est de considérer dans un premier temps, deux impuretés éloignées l'une de l'autre (état initial).

Dans un deuxième temps, ces mêmes impuretés seront placées en position de premiers, seconds et troisième voisins (état final). Les contributions des trois configurations sont  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  est trouvé négligeable.

L'application aux surfaces nous donne :

- Surface (100) :  $\Delta E^{\text{alliage}} = 5 V_1 + 2V_2$
- Surface (110) :  $\Delta E^{\text{alliage}} = 4 V_1 + V_2$
- Surface (111) :  $\Delta E^{\text{alliage}} = 3 V_1 + 3V_2$

## 2.1. Techniques de simulation

Les études fondamentales de métallurgie physique sont principalement concernées par les défauts de structure des solides cristallins ainsi que par les phénomènes qui font intervenir leurs propriétés statiques ou dynamiques. Il est fréquent que l'expérience ne permette pas d'accéder directement à l'information au niveau atomique et ce malgré les progrès réalisés dans les techniques d'observation et de caractérisation.

Pour leur part, les études théoriques rencontrent également des difficultés dont les trois suivantes [24]:

- Le calcul des propriétés des défauts, à partir des premiers principes, est rendu difficile par le fait qu'ils introduisent une forte perturbation de la densité électronique à leur voisinage.
- L'approximation harmonique ne décrit pas correctement les relaxations de grande amplitude autour des défauts et elle ne rend pas compte des effets de la température.
- De nombreux phénomènes sont modélisés par des schémas simples bien que faisant intervenir de nombreux mécanismes dont on ne peut pas tenir compte explicitement.

Face à cette situation, la simulation sur ordinateur est un moyen permettant de contourner certaines difficultés de l'approche théorique et un outil de choix là où l'expérience est confrontée à des impossibilités. Cette approche à mi-chemin de la théorie et de l'expérience a permis d'obtenir dans de nombreux domaines des résultats importants.

En tout état de cause, une simulation nécessite toujours le choix d'un potentiel d'interaction atomique.

### 2.1.2. Potentiels

Les potentiels empiriques sont construits en considérant que les changements de l'énergie de réseau peuvent être écrits en fonction de la position des atomes composant le matériau [25].

L'énergie potentielle totale d'un ensemble d'atomes ou de molécules peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_p = \sum_i V_1^e(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_2^{ij}(r_i, r_j) + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq j} V_3^{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.1)$$

Le premier terme correspond à l'énergie potentielle due à un champ externe : gravité, champ électrostatique ou magnétique. Le second terme est l'énergie potentielle due aux interactions de paires. Les termes suivants sont, en quelque sorte, une correction des interactions de paires puisque l'énergie potentielle d'une paire d'atomes ou de molécules dépend de la présence simultanée d'autres atomes ou molécules. L'énergie potentielle due au troisième terme peut représenter plus de 10 % de l'énergie potentielle totale comme c'est le cas pour le silicium et le germanium. Les termes d'ordre supérieur sont souvent négligés car ils entraînent une augmentation trop importante du temps de calcul. L'expression des potentiels  $V_2$  et  $V_3$  dépend du matériau étudié et de la méthode utilisée pour les déterminer.

L'équation (2.1) donne l'expression générale de l'énergie potentielle d'un système. Quand cela est possible, l'énergie potentielle due à l'interaction entre les particules est évaluée uniquement grâce à la fonction  $V_2$  pour minimiser le temps de calcul. Le potentiel  $V_2$  est alors appelé **potentiel de paire effectif** et doit représenter les forces d'attraction et de répulsion entre les particules. Deux types de forces sont distingués :

- les forces à faible rayon d'action ; il s'agit principalement des **forces nucléaires répulsives** qui se traduisent par une décroissance exponentielle de l'énergie potentielle quand la distance entre particules augmente ;
- les forces à long rayon d'action :
  - les **forces électrostatiques** (attractives ou répulsives) dues à la répartition spatiale des charges. L'énergie potentielle due à ces forces est additive, c'est-à-dire que l'énergie potentielle de chaque paire est indépendante,
  - les **forces d'induction** (attractives) dues à la distorsion du champ électrostatique par l'ajout d'une nouvelle particule. L'énergie potentielle de chaque particule due à ces forces n'est pas additive, c'est-à-dire que, pour chaque particule, sa valeur dépend de la position de la totalité des autres particules (en d'autres termes, de la densité électronique du milieu),
  - les **forces de dispersion** (attractives et prépondérantes dans le cas de matériaux métalliques, par exemple) dues à la fluctuation instantanée du champ électrostatique lié au mouvement des électrons. Comme pour les

forces d'induction, l'énergie potentielle liée aux forces de dispersion n'est pas additive.

Il ressort de la littérature une forme générale pour exprimer l'énergie potentielle d'une particule  $i$  en l'absence de potentiel extérieur :

$$E_p^i = \sum_{j \neq i} V_2(r_i, r_j) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) + F \left( \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \right) \quad (2.2)$$

avec :  $r_{ij}$  distance entre la particule  $i$  et la particule  $j$ .

La fonction  $\varphi$  est un potentiel de paire qui tient compte principalement des forces à faible rayon d'action et des forces électrostatiques. La fonction  $F$  représente les effets des forces d'induction et de dispersion. Cependant, les fonctions  $F$  et  $\varphi$  peuvent être considérées comme des objets mathématiques n'ayant aucune signification physique particulière, dont la seule finalité est de représenter correctement les interactions. Lorsque  $F$  est nulle, alors  $V_2$  est effectivement un **potentiel de paire**. Si  $F$  n'est pas nulle, alors  $V_2$  est qualifié de **fonctionnelle de paire**.

Quel que soit le potentiel considéré, celui-ci fait intervenir différents paramètres dans une fonction définie à partir de considérations physiques. Les paramètres peuvent être déterminés suivant deux méthodes :

- la première solution consiste à identifier les paramètres en minimisant l'écart entre les propriétés réelles du matériau considéré et les valeurs de ces propriétés calculées soit à partir de résultats de simulation de dynamique moléculaire, soit à partir de développements analytiques dérivant du potentiel et permettant de remonter à une expression des propriétés recherchées [26].
- la seconde solution consiste à identifier les paramètres du potentiel en minimisant l'écart entre les valeurs des positions des atomes et des forces subies par ces atomes obtenues par un calcul Ab Initio et les valeurs obtenues par le calcul de dynamique moléculaire.

La connaissance précise de ces paramètres est **fondamentale**, puisque leurs valeurs conditionnent les résultats des simulations.

Dans cette partie, une liste non exhaustive de potentiels de paires, de potentiels à trois corps et de fonctionnelles de paires [26] est présentée. L'objectif est de permettre au lecteur d'avoir un



œil critique sur les potentiels et de connaître leurs limites. En effet, il faut garder à l'esprit qu'un potentiel, même s'il ne permet pas d'obtenir des valeurs quantitatives précises, peut être un outil très performant (en temps de calcul, par exemple) pour étudier qualitativement et simuler avec précision un phénomène physique.

### - Potentiels de paires

Les potentiels de paires sont adaptés pour les particules dont les interactions dominantes sont dues aux forces de Van der Waals. C'est le cas, par exemple, des molécules diatomiques. La liste exhaustive des potentiels de paires étant longue, seuls quelques-uns sont décrits. Il s'agit des plus couramment employés et rencontrés lors d'une première approche de la dynamique moléculaire. Pour les trois premiers potentiels, les appellations anglo-saxonnes (très visuelles) sont reprises.

Les algorithmes en dynamique moléculaires sont divisés en deux larges classes [27]: ceux pour les corps mous, pour lesquels les forces intermoléculaires sont des fonctions continues de la distance entre les molécules, et ceux pour les corps durs, pour lesquels les forces sont discontinues.

#### ▪ Potentiel de sphères dures (figure 2.1 )

Pour les corps durs la discontinuité dans la force se prolonge au potentiel intermoléculaire; en particulier, les sphères dures de diamètre  $\sigma$  agissent l'un sur l'autre par une énergie de potentiel  $\varphi(r)$  avec une fonction de la forme suivante [27] :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ 0 & \text{si } r > \sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

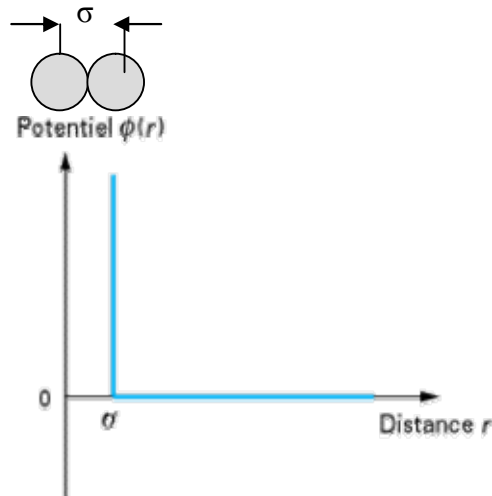


Figure (2.1) : Potentiel du type Hard Sphères dures.

Les particules sont considérées comme des balles indéformables de rayon  $\sigma$ . Ce type de potentiel a été utilisé pour étudier les défauts dans les matériaux. Il permet d'étudier les propriétés de transport de fluides considérés comme un mélange de sphères. Étant donné sa simplicité, ce potentiel ne permet d'obtenir que des résultats qualitatifs [26].

- **potentiel de sphères molles** (figure 2.2)

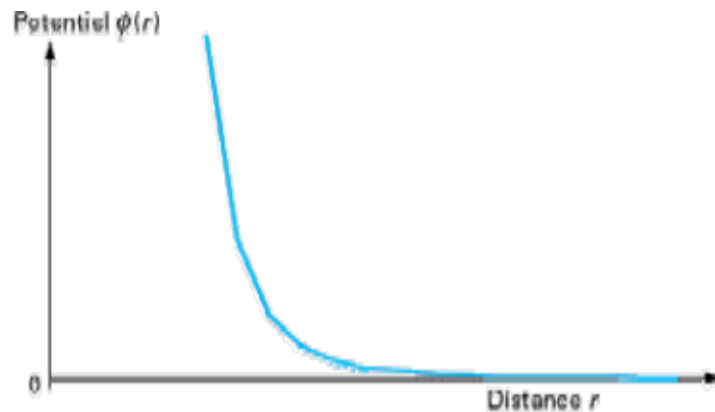


Figure (2.2): Potentiel du type Sphères molles.

$$\varphi(r) = \varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (2.4)$$

Avec :

$\varepsilon$  : énergie potentielle qui dépend de la nature de l'élément étudié.

Par rapport au potentiel précédent, celui-ci permet d'étudier l'influence des forces de répulsion dans les fluides et à l'équilibre liquide/vapeur. L'absence de force attractive signifie que les études ne concernent pas les fluides réels ; les résultats restent qualitatifs [26].

- **Puits carré de potentiel** (figure 2.3)

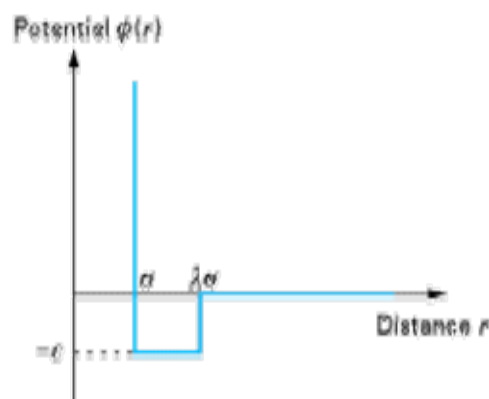


Figure (2.3): Potentiel du type Square Well

$$\varphi(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq \sigma \\ -\varepsilon & \text{si } \sigma < r \leq \lambda\sigma \\ 0 & \text{si } r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (2.5)$$

Figure (2.1) : Potentiel type Hard Sphere.

C'est le plus simple des potentiels prenant en compte des forces attractives. Il a été très largement utilisé pour étudier les propriétés des fluides. Ce type de potentiel a été l'objet d'un grand nombre de variations dont l'objectif est de représenter plus fidèlement les forces d'attraction et de répulsion. Le potentiel de Morse en est un exemple [26].

#### ▪ Potentiel de Lennard-Jones

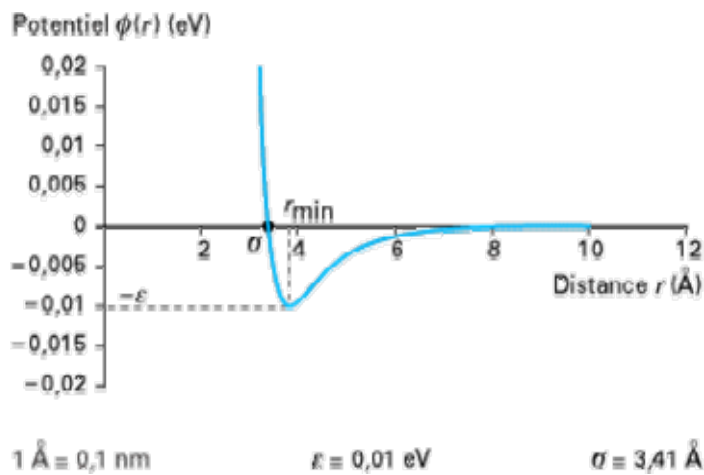


Figure (2.4): Potentiel de paire de type Lennard-Jones pour l'argon.

Les potentiels de paire les plus réalistes ont été proposés par J.E. Lennard-Jones. Ils contiennent un terme représentant les forces attractives et un terme représentant les forces répulsives [26] :

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{n_1}{n_2 - n_1} \right) \left( \frac{r}{r_{\min}} \right)^{-n_2} - \left( \frac{n_2}{n_2 - n_1} \right) \left( \frac{r}{r_{\min}} \right)^{-n_1} \right] \quad (2.6)$$

avec :

$r_{\min}$  : distance de séparation entre deux particules qui correspond au minimum d'énergie potentielle ( $-\varepsilon$ ).

La distance pour laquelle le potentiel s'annule est égale à :

$$\sigma = r_{\min} \left( \frac{n_1}{n_2} \right)^{\frac{1}{n_2 - n_1}} \quad (2.7)$$

Le plus connu des potentiels de Lennard-Jones et, certainement, le plus utilisé dans la catégorie des potentiels de paires, est celui pour lequel  $n_1 = 6$  et  $n_2 = 12$  :

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

Différentes variations sur les potentiels de Lennard-Jones ont été proposées de manière à mieux représenter le potentiel réel. Le potentiel de Lennard-Jones se prête bien à une adimensionnalisation des variables, ce qui permet de s'affranchir de la nature des particules pendant les calculs :

$$r^* = r/\sigma \quad \text{dimension} \quad (2.9)$$

$$T^* = K_b T/\varepsilon \quad \text{température} \quad (2.10)$$

$$E^* = E/\varepsilon \quad \text{énergie} \quad (2.11)$$

$$t^* = t \sqrt{\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}} \quad \text{temps} \quad (2.12)$$

$$F^* = F\sigma/\varepsilon \quad \text{force} \quad (2.13)$$

Le potentiel a été prolongé contrairement vers zéro à mi-distance entre l'intervalle des huitièmes et neuvièmes voisins et il reproduit raisonnablement le rapport  $c/a$ , les constantes élastiques, l'énergie de formation des lacunes et les fréquences des phonons. Ils ont prouvé que le changement de l'intervalle donne une possibilité de reproduire des hautes et de basses énergies de défaut d'empilement. Le potentiel a été employé avec succès pour étudier les dislocations dans le cristal et dans les joints de macle [25].

### - Potentiels à trois corps

Les semi-conducteurs (Si et Ge en particulier), de par leur intérêt industriel, ont fait l'objet de nombreuses simulations avec la dynamique moléculaire, nécessitant donc l'utilisation de potentiels. Ces matériaux sont particuliers car ils cristallisent en phase solide dans la structure

diamant qui est une structure dite ouverte caractérisée par une densité très faible : chaque atome est lié à quatre voisins, l'ensemble formant un tétraèdre régulier. Au cours de la fusion, cette structure disparaît au profit d'un arrangement plus dense pour lequel les atomes ont en moyenne six voisins. Contrairement à la plupart des éléments, la transformation solide/liquide se traduit par une diminution importante du volume massique (comme pour l'eau).

Plusieurs potentiels ont été proposés pour le silicium et/ou le germanium, la plupart au cours des années 1980 [26] .

Le potentiel proposé par Stillinger-Weber [26] est la somme d'un potentiel de paire et d'un potentiel à trois corps. Notons que la somme des potentiels de paires et des potentiels à trois corps diffère de celle présentée dans l'équation (2.1), mais les deux expressions sont tout à fait équivalentes :

$$E_p = \sum_i \sum_{j>i} V_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.14)$$

$$V_2 = (r_i - r_j) = \epsilon f_2 \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \quad (2.15)$$

$$V_3 = (r_i - r_j, r_k) = \epsilon f_3 \left( \frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma} \right) \quad (2.16)$$

$$f_2 \left( \frac{r}{\sigma} \right) = \begin{cases} A \left[ B \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-p} - \left( \frac{r}{\sigma} \right)^{-q} \right] \exp \left( \frac{r}{\sigma} - a \right)^{-1} & \text{si } \frac{r}{\sigma} < a \\ 0 & \text{si } \frac{r}{\sigma} > a \end{cases} \quad (2.17)$$

$$f_3 \left( \frac{r_i}{\sigma}, \frac{r_j}{\sigma}, \frac{r_k}{\sigma} \right) = h \left( \frac{r_{ij}}{\sigma}, \frac{r_{ik}}{\sigma}, \theta_{jik} \right) + h \left( \frac{r_{ji}}{\sigma}, \frac{r_{jk}}{\sigma}, \theta_{ijk} \right) + h \left( \frac{r_{ki}}{\sigma}, \frac{r_{kj}}{\sigma}, \theta_{ikj} \right) \quad (2.18)$$

$$h \left( \frac{r_{ij}}{\sigma}, \frac{r_{ik}}{\sigma}, \theta_{jik} \right) = \begin{cases} \lambda \exp \left[ \gamma \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} - a \right)^{-1} + \gamma \left( \frac{r_{ik}}{\sigma} - a \right) - 1 \right] \left( \cos(\theta_{jik}) + \frac{1}{3} \right)^{-2} & \text{si } \frac{r}{\sigma} < a \\ 0 & \text{si } \frac{r}{\sigma} > a \end{cases} \quad (2.19)$$

L'expression de  $h$  favorise la structure diamant puisque le potentiel  $V_3$  est minimal lorsque  $\cos(\theta_{jik}) = -\frac{1}{3}$ , ce qui correspond à l'angle entre les arêtes d'un tétraèdre parfait. La distance  $\sigma a$  est la distance de troncature au-delà de laquelle les interactions entre atomes sont négligées. La composante à trois corps du potentiel nécessite une triple somme pour son évaluation, ce qui se traduit par un surcoût en temps de calcul important par rapport à un potentiel ou même une fonctionnelle de paire.

Les neuf paramètres ( $A, B, \sigma, a, p, q, \lambda, \gamma, \varepsilon$ ) ont été ajustés pour :

- obtenir la bonne valeur de la distance entre atomes et l'énergie de cohésion ;
- que la structure diamant soit la plus stable. Par conséquent, l'énergie potentielle des autres structures est toujours supérieure à l'énergie potentielle de la structure diamant, quelle que soit la densité ;
- que la différence d'énergie potentielle entre la structure diamant et les autres structures présente un minimum susceptible de permettre la transformation de la structure diamant en une autre structure qui serait représentative du changement de phase solide/liquide.

Un autre potentiel a été proposé par Baskes et al. [26] . Il s'agit en fait d'une fonctionnelle de paire obtenue par la méthode MEAM (Modified Embedded Atom Method) dérivée de la méthode EAM (Embedded Atom Method) décrite dans le paragraphe suivant.

Cet exemple du silicium pour illustrer les potentiels à trois corps est très représentatif de la littérature dans le domaine des potentiels interatomiques. C'est aussi certainement un des meilleurs exemples et un des plus faciles à aborder car les auteurs ont un œil critique sur leurs contributions respectives.

### - Potentiels de paires

Ces potentiels prennent en compte l'énergie de cohésion due à la densité électronique au niveau de chaque particule. Cette densité électronique locale est le résultat de la contribution individuelle de tous les atomes présents dans le système. Ces potentiels sont adaptés aux atomes métalliques dont la couche électronique  $d$  est vide ou complètement remplie et aux gaz rares, mais sont utilisés pour les atomes dont la configuration électronique est approchée. Sont généralement considérés les atomes suivants : Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Mg, Ti, Zr. Ces potentiels ont différents noms : EAM (Embedded Atom Method), Effective Medium Theory,

**Finnis-Sinclair N-body potentials**, Second Moment Approximation, Glue Model, etc. suivant les auteurs.

L'expression générique de l'énergie potentielle d'un atome due à son interaction avec les autres atomes est donnée par :

$$E_p^i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) + F(\rho_i) \quad (2.20)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \quad (2.21)$$

Le potentiel nécessite alors la connaissance de trois fonctions :  $\varphi$ ,  $f$  et  $F$  [26].

$E_p^i$  est l'énergie totale,  $\varphi(r_{ij})$  est le potentiel de paire, et  $F(\rho)$  est la fonction d'inclusion "embedding function" de l'atome  $i$  dans la densité électronique  $\rho_i$ ,  $f(r_{ij})$  est la contribution de la densité électronique de l'atome  $j$  à l'atome  $i$ , la densité électronique à une position d'atome  $i$  est calculée par l'intermédiaire d'une superposition linéaire des contributions de la densité électronique des atomes voisins .

Chaque élément est caractérisé par des fonctions bien définies ( $\varphi$ ,  $f$  et  $F$ ), figures (2.5), (2.6) et (2.7) pour le tantale (Ta) [28].

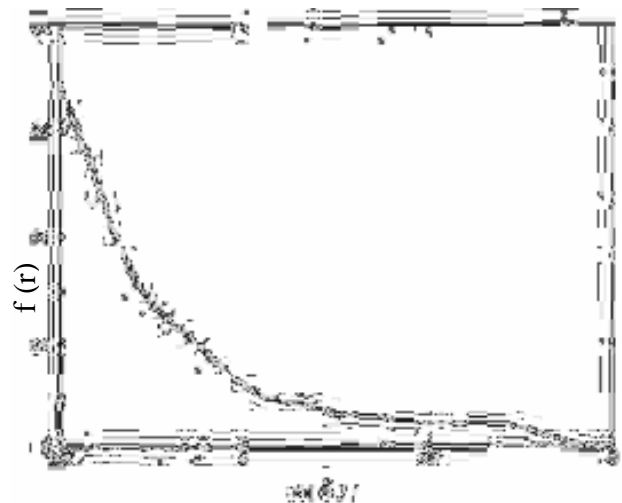


Figure (2.5) : Densité électronique  $f$  en fonction de la distance  $r$  du centre d'un atome de tantale (Ta).



Figure (2.6) : Embedding function  $F(r)$  comme une fonction de la densité électronique locale  $\rho$  pour le tantale (Ta).

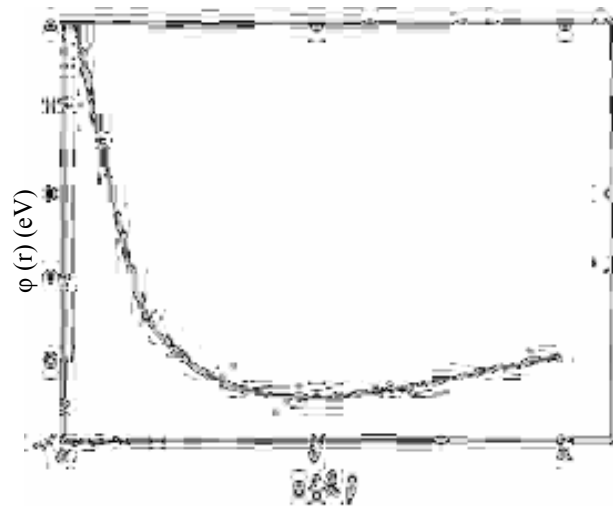


Figure (2.7) : Potentiel de paire  $\phi(r)$  en fonction de la distance  $r$  entre une paire d'atomes pour le tantale (Ta).

Les potentiels à N-corps du type Finnis-Sinclair ont été appliqués avec succès à l'étude des métaux hcp avec  $c/a$  non idéal tels que le Ti et le Zr. Pour ces derniers systèmes les potentiels à N-corps ont permis une meilleure comparaison avec les résultats expérimentaux que des potentiels de paire, comme la structure des joints de maclage et des dislocations de maclage obtenues par HREM [25].



### - Conditions aux limites périodiques

Si l'objectif est de simuler le comportement de petits cristaux, alors les particules sont positionnées de manière à former le monocristal désiré et les surfaces sont laissées libres.

Si l'objectif est d'étudier les propriétés volumiques d'un matériau, alors il faut définir un ensemble de particules suffisamment grand pour que la présence des surfaces libres n'ait plus d'influence sur le comportement volumique du matériau. Cette condition impose de définir un ensemble de particules très grand, ce qui se traduit par des temps de calcul exorbitants. La pratique consiste à définir des conditions aux limites dites périodiques.

Une boîte cubique est remplie avec des particules. Au cours du temps, lorsqu'une particule sort de la boîte par une face, elle rentre automatiquement par la face opposée (figure 2.8). Cette opération est réalisée soit dans une direction du cube, soit dans deux ou trois suivant la géométrie du système.

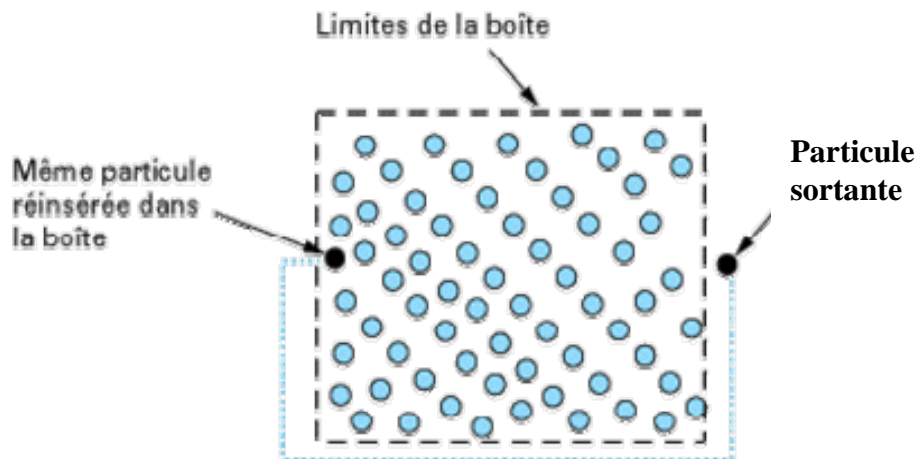


Figure (2.8) : Principe des conditions aux limites périodiques

## 2.1.2 Techniques

Le terme de simulation recouvre trois catégories de modèles numériques

- 1) Les modèles utilisés en mécanique des milieux continus, basés sur la résolution numérique des équations différentielles aux dérivés partielles, comme les équations de Navier-Stokes.
- 2) Les modèles discrets, où la matière est représentée par un nombre fini de particules en interaction. Pour ces modèles, régis par les lois de la mécanique classique, les équations

Newtoniennes du mouvement sont intégrées numériquement et fournissent la trajectoire du système dans l'espace des phases. Les états successifs du système permettent le calcul des moyennes temporelles des propriétés, c'est la méthode de la Dynamique Moléculaire.

- 3) Les modèles discrets peuvent également être étudiés par des méthodes d'échantillonnage de leur espace des configurations, méthodes connues sous le nom générique de «méthodes de Monté Carlo ». L'ensemble des configurations réalisées est utilisé pour calculer les valeurs moyennes des propriétés du système. La marche au hasard dans l'espace des configurations est réalisée par un générateur de nombres pseudo- aléatoires.

Les modèles discrets sont étudiés par Dynamique Moléculaire et/ou Monté Carlo. Elles conduisent à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système (nature et propriétés des particules) [4].

### - Simulations par Monté Carlo

Dans la méthode de Monté Carlo, [29], on calcule une série des configurations atomiques chacune ayant une probabilité appropriée à la distribution grand canonique. Au départ l'alliage est dans une configuration initiale  $i$ , dans laquelle il y a  $N_A$  atomes A et  $N_B$  atomes B aux positions  $r_1, r_2, r_3 \dots r_N$ , où  $N=N_A+N_B$ . La probabilité,  $P_i$ , pour que cette configuration existe dans l'ensemble grand canonique est proportionnelle à:

$$\left[ \frac{V}{\lambda_A^3} \right]^{N_A} \left[ \frac{V}{\lambda_B^3} \right]^{N_B} \exp\{- (E_i - N_A \mu_A - N_B \mu_B) / KT\} \quad (2.22)$$

Où  $V$  est le volume du système,  $\lambda_A$  représente la longueur d'onde de De Broglie de l'atome A, égale à  $(h^2/2n m_A kT)^{1/2}$ , et  $m_A$  est la masse de l'atome A,  $E_i$  est l'énergie interne de la configuration, qui est déterminée par les potentiels interatomiques et les positions atomiques,  $\mu_A$  et  $\mu_B$  sont les potentiels chimiques des atomes A et B, [30].

Pour modéliser l'entropie de vibration du système, et autoriser la relaxation atomique individuelle, on construit une nouvelle configuration, indiquée par  $j$ , dans laquelle un atome choisi aléatoirement est déplacé d'une petite distance de l'ordre de 0.01 nm. L'énergie interne de cette nouvelle configuration est  $E_j$ , donc, la probabilité d'existence de la nouvelle configuration dans l'ensemble grand canonique, relativement à l'ancienne configuration  $i$ , est donnée par:

$$P_j / P_i = \exp - \{ (E_j - E_i) / kT \} \quad (2.23)$$

Où les potentiels chimiques et les longueurs d'onde de De Broglie ont été ignorés parce que les nombres d'atomes A et B sont les mêmes dans les deux configurations.

Si la quantité  $P_j/P_i$  est plus grande que l'unité : la configuration j est acceptée.

Si  $P_j/P_i$  est plus petit que l'unité,  $P_j/P_i$  est comparé à un nombre aléatoire compris entre 0 et 1 :

-Si  $P_j/P_i$  est plus grand le nombre aléatoire : la configuration j est acceptée

-Sinon, la configuration j est rejetée.

Le déplacement atomique suivant est effectué avec pour configuration initiale, la configuration acceptée au pas de calcul précédent.

Le processus qui vient d'être décrit est appelé algorithme de Metropolis (1943), il est répété plusieurs fois (entre 100 et 1000) pour chaque atome du système.

Les configurations acceptées contribuent aux moyennes statistiques qui sont accumulées durant la simulation.

D'après l'équation (2.23), plus la température est haute plus la nouvelle configuration a des chances d'être acceptée.

Les variations de composition sont modélisées dans une simulation Monté Carlo en échangeant, A par B ou l'inverse, la nature de l'atome occupant un site donné.

La probabilité d'accepter le pas dans lequel un atome A est converti en B est donnée par:

$$P_{A \rightarrow B} = \frac{\lambda_A^3}{\lambda_B^3} \exp\{- (\Delta E + \mu_A - \mu_B) / KT \} \quad (2.24)$$

Où  $\Delta E$  est la variation concomitante de l'énergie interne.

La longueur d'onde de De Broglie peut être incorporée dans les potentiels chimiques en utilisant les potentiels chimiques d'excès définis par:

$$\tilde{\mu}_A = \mu_A - \mu_A^{id} \quad (2.25)$$

Où  $\mu_A^{id}$  est le potentiel chimique de A pour un gaz idéal d'atomes A et B de même composition et volume que l'alliage considéré.

$$P_{A \rightarrow B} = \exp\{- (\Delta E + \tilde{\mu}_A - \tilde{\mu}_B) / kT \} \quad (2.26)$$

Un pas de transmutation est proposé à chaque fois qu'un atome est déplacé.

Un micro-pas MC est constitué par la combinaison d'une tentative de transmutation et d'une tentative de mouvement atomique.

La convergence d'une simulation MC est plus lente dans le cas où les deux atomes A et B diffèrent beaucoup en tailles parce que la probabilité d'occurrence d'une transmutation décrite quand la différence de tailles augmente, par exemple si un petit atome est transmuté en un gros, ce dernier se retrouve sur un site en état de compression et alors AE devient grand et positif, donc la tentative de transmutation a peu de chances d'être acceptée et de nombreuses tentatives seront nécessaires pour atteindre la distribution d'équilibre.

### - Dynamique Moléculaire

La Dynamique Moléculaire est une description microscopique fine d'un système physique où les degrés de liberté sont pris en compte explicitement. La description peut être Hamiltonienne, Lagrangienne ou Newtonienne dans le cadre de la mécanique classique. L'objectif principal de la simulation DM consiste à calculer les propriétés statiques ou dynamiques d'un système en utilisant les équations de mouvement et leurs solutions obtenues par des méthodes numériques [31,32].

La Dynamique Moléculaire calcule des trajectoires dans l'espace des phases pour un ensemble de particules où chaque particule individuelle obéit aux lois du mouvement de la mécanique classique. La trajectoire est définie dans l'espace des phases par la position et le moment de chaque particule.

Les simulations en DM sont effectuées pour des surfaces d'énergie constante, par conséquent, les propriétés sont calculées dans l'ensemble microcanonique dont le nombre de particules N, et le volume V sont des constantes du mouvement. Quand on s'intéresse au comportement d'un système à température constante, l'ensemble approprié est alors l'ensemble canonique.

Le système est décrit par le Hamiltonien

$$H = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.27)$$

Où  $r_{ij}$  représente la distance entre les particules  $i$  et  $j$ . L'énergie interne de configuration du système est abrégée à la somme des énergies d'interaction de paire:

$$U(r) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (2.28)$$

### - Ab-initio

Le terme Ab-initio est un terme latin, ce nom est donné au calcul qui est dérivé directement des principes théoriques, sans l'inclusion des données expérimentales.

On entend par méthodes *ab-initio* un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes. Ces techniques trouvent un domaine d'application grandissant en sciences des matériaux du fait de l'amélioration constante des puissances de calculs et des développements théoriques.

#### Principe

Les méthodes ab initio sont des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger pour des systèmes à N corps. La particularité de ces méthodes est qu'elles ne nécessitent aucune paramétrisation. Elles demeurent toutefois basées sur des hypothèses astucieuses, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ou l'approximation de Hartree-Fock (HF).

Les calculs *ab-initio* ne nécessitent aucun ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés, ces méthodes ne sont pas très exactes, elles reposent sur un certain nombre d'approximations.

#### L'approximation de Born Oppenheimer

L'objectif commun à toutes les techniques *ab-initio* est de résoudre l'Hamiltonien du système d'un problème à N corps en utilisant des approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born Oppenheimer [33-34]. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est de plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Ainsi les électrons se trouvent à tout instant dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux.

Du point de vue mathématique [33-35], l'Hamiltonien de  $N_a$  atome et de  $N_e$  électrons s'écrit :

$$H_T = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + \sum_J -\frac{1}{2} \Delta_J + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^* \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^* \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{\alpha,j} \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - R_j|} \quad (2.29)$$

$m$  : la masse de l'électron

$M_{\alpha}$  : la masse du noyau  $\alpha$

$R_{\alpha}$  : la position du noyau

Signifie  $i \neq j$  :

$$H_T = \sum_{\alpha} -\frac{m}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} + H_e \quad (2.30)$$

L'équation de Schrödinger associée au mouvement des noyaux se résume à :

$$H_N \cdot \Phi_N = (E - E_e(\mathbf{R}_\alpha)) \cdot \Phi_N \quad (2.31)$$

Cette équation peut se ramener à l'équation d'un oscillateur harmonique et permet de déterminer l'énergie associée à la vibration des noyaux et l'énergie totale du solide qui est donnée par :

$$E = E_e(\mathbf{R}_\alpha) + E_{\text{vibration de réseau}} \quad (2.32)$$

Où,  $E_e(\mathbf{R}_\alpha)$  est l'énergie d'interaction effective entre les noyaux (ce terme est déterminé par les méthodes *ab initio*).

### Méthode de Hartree-Fock

L'approximation HF consiste à modéliser la fonction d'onde multi-électronique par un produit antisymétrisé de fonctions d'ondes à un électron.

L'Hamiltonien électronique est une fonction d'un grand nombre de particules, il est impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes et donc de trouver une solution analytiquement. La solution est approchée par une méthode variationnelle. Les premières méthodes utilisées surtout par les chimistes pour déterminer  $E_e(\mathbf{R})$  reposent sur l'approximation de Hartree-Fock. On exprime la fonction d'onde multiélectronique comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'ondes, on suppose les positions des noyaux fixes.

Donc l'Hamiltonien monoélectronique s'écrit par un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli.

L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons.

### Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le principe de cette méthode est que l'énergie d'un système électronique est une fonctionnelle unique de sa densité de charge. La valeur minimale de cette énergie est obtenue pour la densité  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental pour N électrons évoluant dans le potentiel  $V(\mathbf{r})$  dû aux noyaux.

## 2.2 Techniques expérimentales [2]:

La ségrégation interfaciale est un phénomène dont la caractéristique première est la modification des populations atomiques constitutives de l'interface. Il existe aussi des méthodes pour caractériser d'autres aspects des interfaces et notamment des aspects structuraux (cristallographie, écrouissage), mécanique (état de contrainte), géométrique (rugosité).

L'analyse chimique des interfaces ne se présente pas de la même façon selon qu'on a affaire à des surfaces ou à des interfaces internes. S'agissant des surfaces, les méthodes disponibles sont nombreuses et de mise en œuvre assez simple.

### - Spectrométrie des électrons Auger

C'est un processus d'émission électronique en réponse à une excitation atomique par des particules qui sont le plus souvent des électrons, mais qui peuvent être d'une autre nature (photon X par exemple).

La spectroscopie d'électrons Auger peut se décomposer en trois stades

- L'ionisation d'un atome par perte d'un électron de cœur,
- L'émission de l'électron Auger,
- L'analyse des électrons Auger émis par le solide

Le processus Auger commence par la création d'un trou sur une couche électronique profonde sous l'action d'un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 2 et 10 keV.

L'atome ionisé instable va relaxer son excès d'énergie, par comblement du trou formé, selon un mode particulier : l'émission Auger, l'énergie libérée par ce processus est transférée à un autre électron d'un niveau supérieur, une fraction de cette énergie est consommée pour vaincre l'énergie de liaison de ce dernier électron, le surplus constitue l'énergie cinétique de l'électron Auger formé. L'électron Auger porte donc une énergie cinétique (figure 2.9).

La spectroscopie d'électron Auger est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par le solide.

Les dispositifs d'analyse sont constitués d'un canon qui émet les électrons primaires monocinétiques et d'un analyseur qui discrimine en énergie les électrons collectés (figure 2.10).

L'ensemble, ainsi que l'échantillon à analyser, est placé dans une enceinte sous ultra-vide ( $<10^{-10}$  Pa), pour éviter la pollution superficielle des surfaces étudiées.

On peut en outre trouver divers dispositifs et, plus particulièrement pour l'étude de la ségrégation

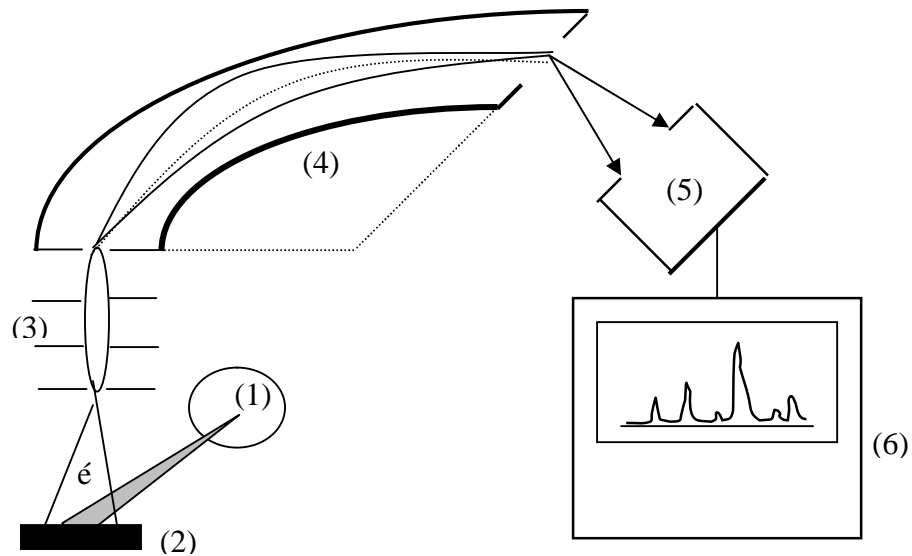


Figure (2.9): Schéma de principe d'un spectromètre Auger.

- |                                          |                                                         |
|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| (1) Electrons primaires incidents        | (4) Spectromètre                                        |
| (2) Echantillon                          | (5) Détecteur à électrons (channeltron)                 |
| (3) Système de focalisation électronique | (6) Système d'acquisition et de traitement des données. |

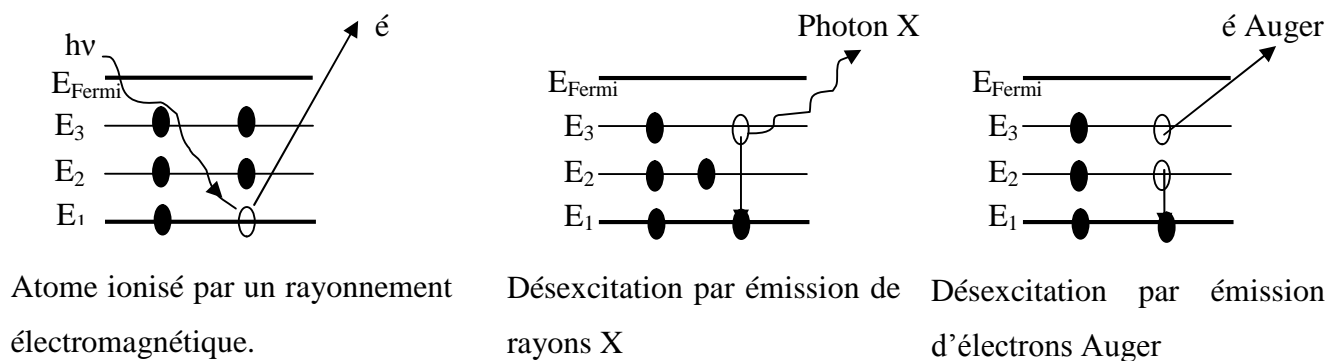


Figure (2.10): Principe théorique de la technique AES.



- Un canon à ions permettant de décaper les surfaces avant analyse
- Un porte-échantillon chauffant pour étudier la ségrégation
- Un fractureur pour rompre des échantillons dont on veut étudier les joints par exemple

Les performances analytiques de la spectroscopie d'électron Auger sont les suivantes

- Résolution latérale des installations actuelles 10nm,
- La résolution en profondeur, variable avec l'énergie du pic,
- La limite de détection est inférieure à 0.1 mono-couche
- Tous les éléments sauf l'hélium et l'hydrogène sont détectables.

Cette technique permet d'étudier des ségrégations multi élémentaires comme c'est le cas lors de co-ségrégations ou d'observer la dynamique d'une ségrégation lors d'une compétition entre espèces par exemple

### **- Sonde atomique**

La sonde atomique est un instrument d'analyse dérivé du microscope ionique à effet de champ.

#### **❖ le microscope à effet de champ**

Dans cette technique, l'échantillon qui est constitué d'une pointe très fine est soumis à une tension de l'ordre de quelques milliers de volts, sous un vide résiduel d'argon ou d'hélium. La conjonction de la courbure de la pointe et de la tension élevée créent à la surface de la pointe un champ électrique très intense, qui ionise les atomes de gaz rare, les ions positifs créés, repoussés par la pointe, remontent le champ électrique et sont collectés par un écran fluorescent sur lequel ils forment une image très agrandie de la surface de l'échantillon sur laquelle ils se sont formés. Le microscope ionique permet de repérer la position des atomes de la surface d'un solide, mais il ne permet pas d'en déterminer la nature. La résolution de cette microscopie est la résolution atomique, tout défaut réticulaire est à priori visible. Ainsi, si la pointe contient un joint de grains, la perturbation dans l'empilement atomique qu'il constitue donnera lieu à un contraste facilement visible sur l'image ionique.

Un détecteur reçoit les ions évaporés provenant d'une surface choisie par l'opérateur sur l'image microscopique (figure 2.11). Au cours du temps, le détecteur effectue donc du fait de l'évaporation, une analyse en profondeur (couche atomique par couche atomique) d'un cylindre de matière qui s'appuie sur la surface initialement délimitée.

La sonde atomique est une méthode destructive puisque l'analyse des échantillons suppose l'évaporation des atomes de surface. En conséquence de quoi, elle fournit des profils de concentration en profondeur des espèces chimiques constitutives de l'échantillon. A ce titre, elle permet aussi d'étudier des joints de grains pour peu qu'un joint soit contenu dans la pointe.

La préparation des pointes s'effectue par électrolyse (anode soluble) ou plus rarement par décapage ionique en utilisant un faisceau focalisé. D'utilisation délicate, la difficulté croit encore lorsqu'il s'agit d'obtenir une pointe contenant un joint de grains par exemple.

La sonde atomique ne nécessite pas de calibration : les concentrations sont directement proportionnelles au nombre d'ions collectés. Cette méthode d'analyse permet d'étudier de nombreux problèmes de métallurgie (défauts réticulaires, dégâts d'irradiation, ordre chimique, stades de pré précipitation...) et aussi les surfaces et interfaces internes des matériaux en fournissant une information de première importance : la composition chimique à l'échelle de l'interface observée.

#### ❖ la sonde tomographique

Les derniers développements de la sonde atomique sont constitués par la reconstruction en 3 dimensions de la zone analysée : on parle alors de sonde tomographique. Ces instruments donc atome par atome, la structure de la matière et constituent un moyen puissant pour l'étude de la ségrégation interfaciale.

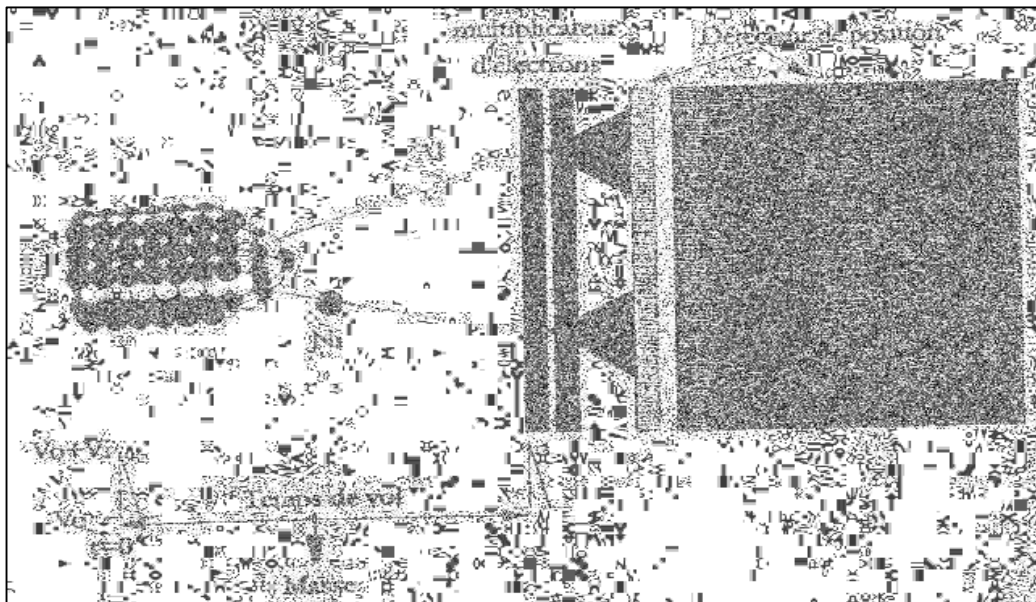


Figure (2.11): Schéma de principe de la sonde atomique tomographique

### 3. Structure des surfaces CFC

D'une manière générale, une surface peut être vue comme étant le résultat de l'éloignement à l'infini de deux parties d'un même cristal. Cette interface entre le solide et le milieu extérieur est caractérisée par des sites de coordination inférieure à celle d'un site de volume.

L'orientation du plan cristallographique (hkl) selon lequel la séparation a été effectuée définit l'orientation de la surface et sa densité. Pour une structure CFC, plus h, k ou l sont grands, moins le plan de surface est dense.

#### 3.1 Présentation de la surface (100)

La surface (100) est une surface relativement dense figure (3.1) [4].

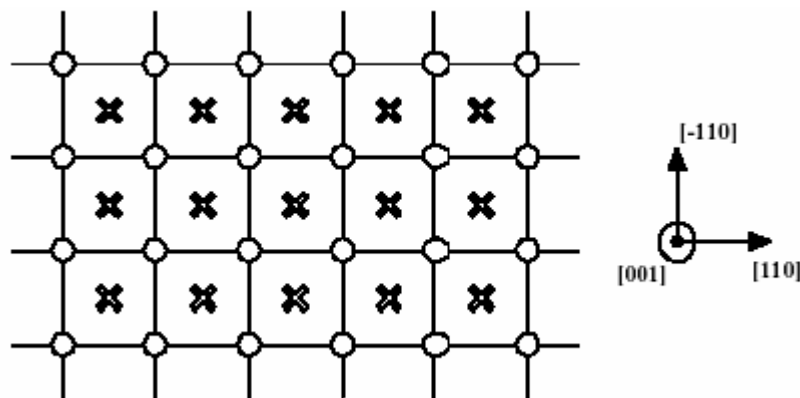


Figure (3.1) : projection de la surface (100). Le plan de surface est représenté par des cercles et le premier plan sous-jacent par des croix

#### 3.2 Structure de la surface (100)

La surface (100) est construite en coupant le cristal selon le plan (100) dans ce processus les atomes du plan de surface ont quatre liaisons coupées entre premiers voisins [4], les densités

des surfaces (100), (110) et (111) sont en ordre  $\frac{2}{a^2}$ ,  $\frac{\sqrt{2}}{a^2}$  et  $\frac{\sqrt{3}}{2a^2}$ .

La formation des plans (110), (111) d'une structure cfc, en partant des plans (100) est décrite dans les figures (3.2) et (3.3) [36].

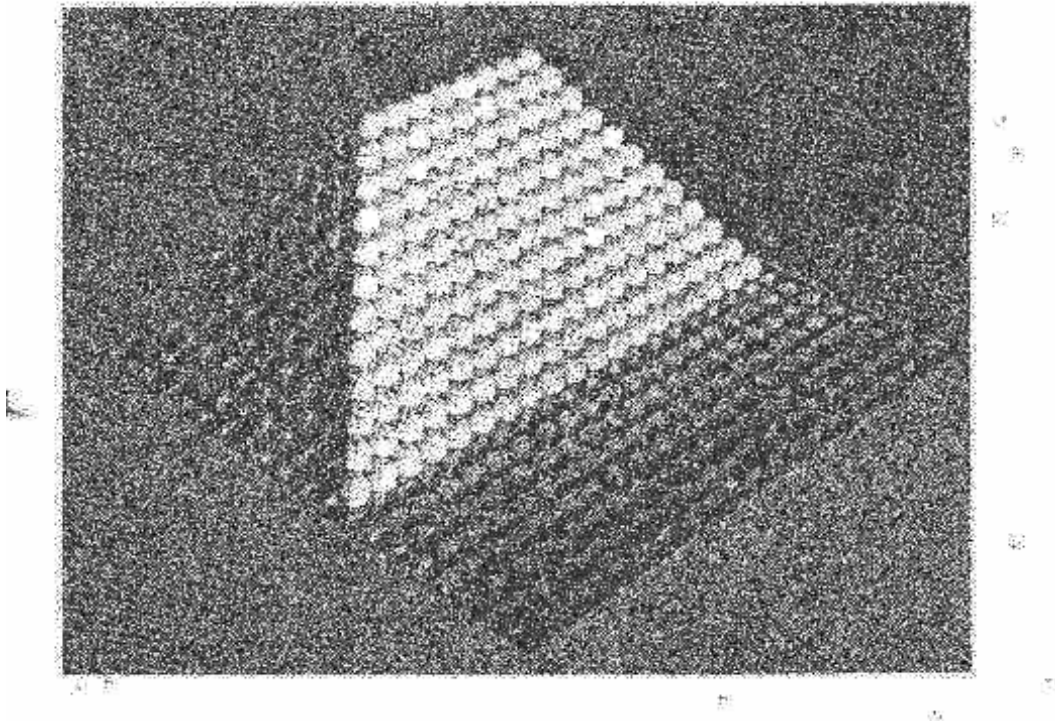


Figure (3.2) : Plan (111) d'un cristal CFC, formé à partir de couches (100) [36].

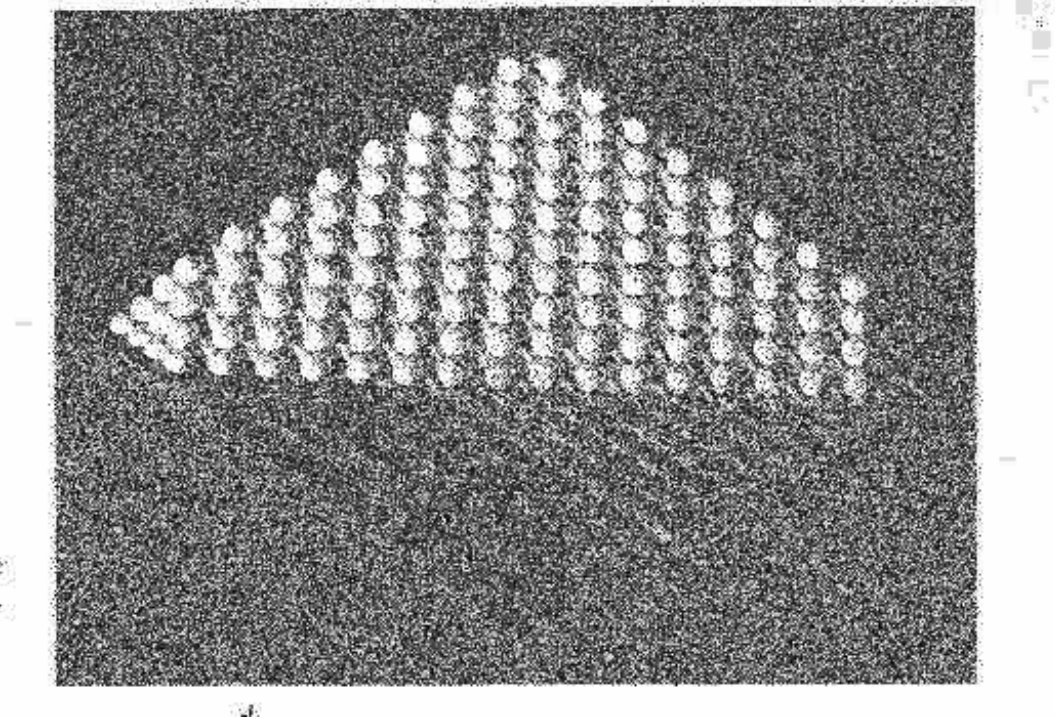


Figure (3.3) : plan (110) d'un cristal CFC, construit à partir de couches (100) [36].

### 3.3 Construction d'une surface par simulation

Le principe général pour construire une surface (hkl) dans un cristal cubique consiste à créer un monocristal en empilant les plans (hkl) dans la direction [hkl], la surface est créée en supprimant les conditions périodiques le long de cette même direction.

Ce mode de construction fait apparaître deux surfaces dans le système et il faut s'assurer que le nombre de plans (hkl) entre les deux surfaces est suffisant pour retrouver les propriétés du volume au centre de la boîte de simulation [4].

La structure non relaxée obtenue par la construction géométrique précédente est relaxée en autorisant les atomes à se mouvoir pour atteindre les positions de la structure d'énergie minimale. La relaxation est effectuée à l'aide d'une méthode de Dynamique moléculaire ou de Monte Carlo.

### 3.4 Résultats : structures non relaxées

On a construit une configuration initiale qui est une surface (100) dans le plan (xy) d'un réseau de structure cubique à faces centrées.

Pour centrer le réseau nous avons construit les symétriques des positions initiales dans le plan xy. La configuration obtenue est la projection d'une structure cfc selon les directions [001] et [010], avec l'origine des coordonnées au centre de la figure (3.4).

Par la même méthode nous avons construit et représenté les structures non relaxées des surfaces (110) sur la figure (3.5) et (111) sur la figure (3.6).

La projection de deux plans adjacents parallèles à la surface (100), plan de surface et plan sous-jacent, est représentée en figure (3.7)

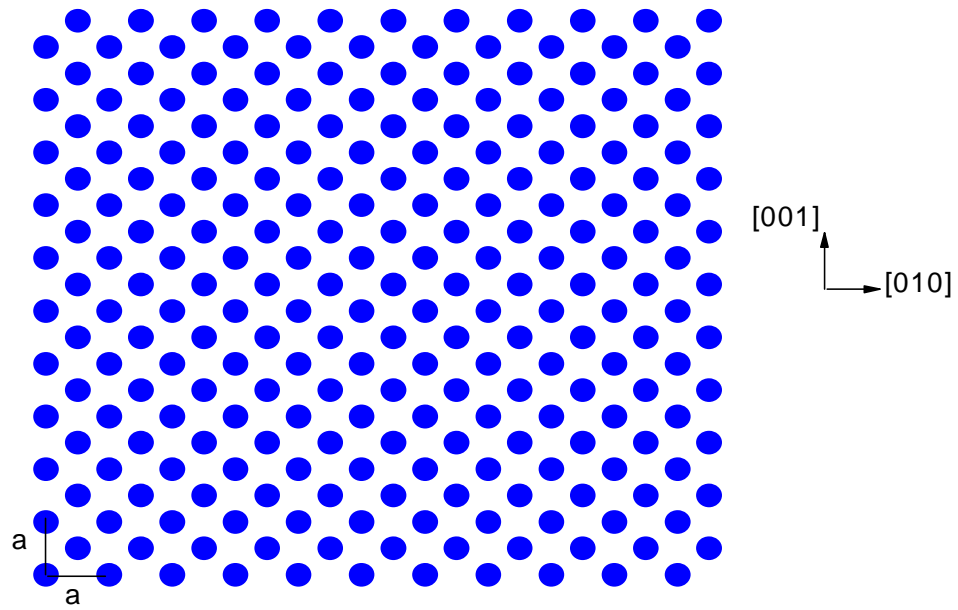


Figure (3.4) : Structure non relaxée du plan de la surface (100).

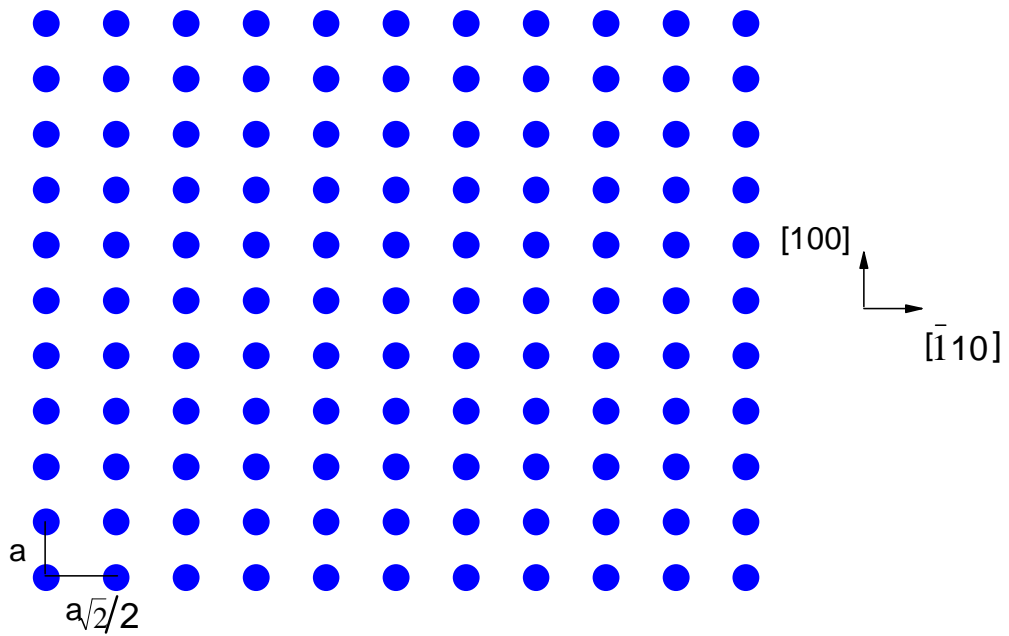


Figure (3.5) : Structure non relaxée de la surface (110)

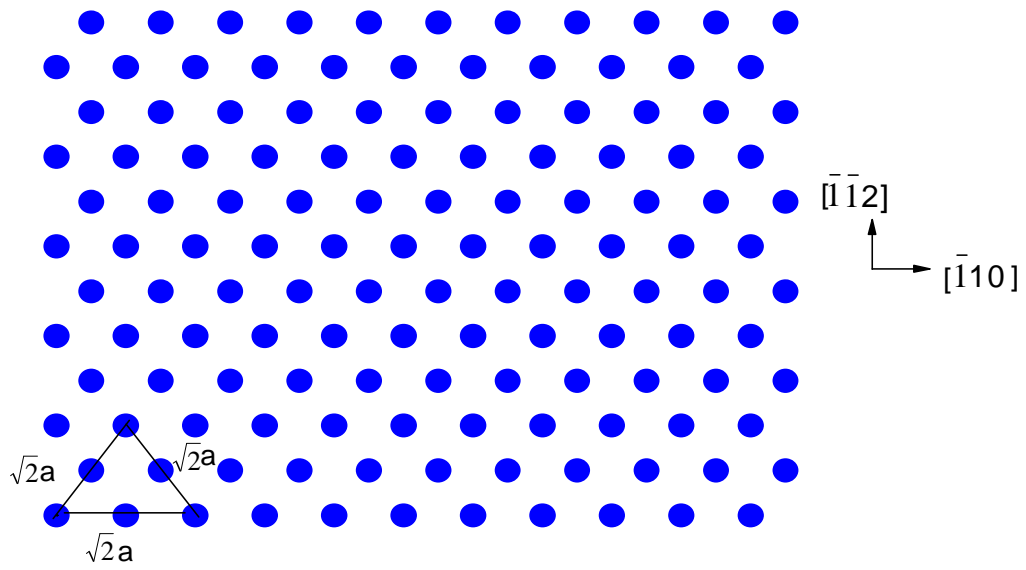


Figure (3.6) : Structure non relaxée de la surface (111).

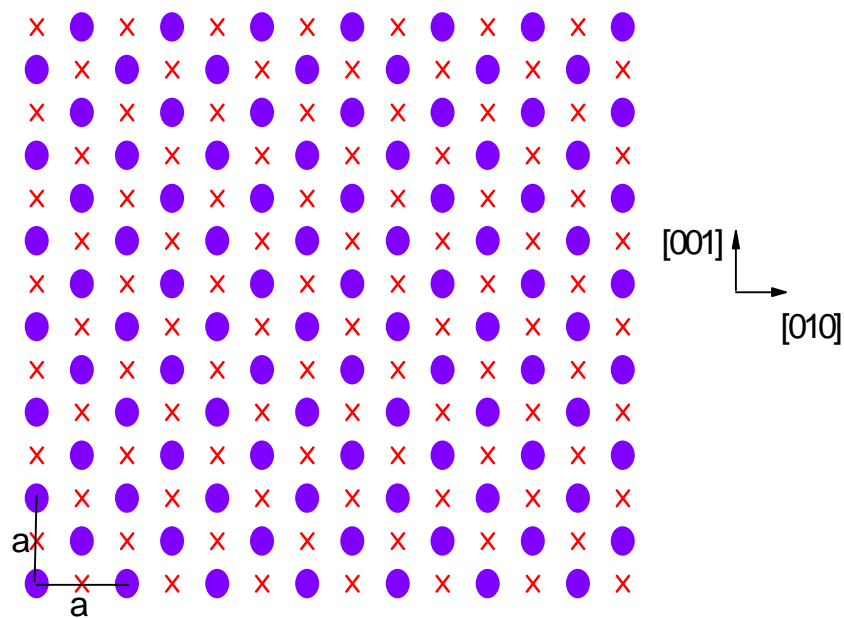


Figure (3.7) : Projection de deux plans adjacents de la structure CFC parallèles à (100)

### 4.1. Ségrégation superficielle

La ségrégation superficielle est un phénomène connu tant expérimentalement que théoriquement. Le classement des surfaces de faible indice (110), (100), (111) est basé sur l'ordre décroissant de leurs énergies d'excès de cohésion. Nous présentons le comportement de la ségrégation dans le cas de la surface (100) qui est relativement dense.

L'énergie de ségrégation d'un site  $i$  est identifiée à l'enthalpie de ségrégation que l'on peut mettre sous la forme [15, 37]:

$$\Delta E_i^{\text{Seg}} = \Delta E_i^{\text{Impureté}} + \Delta E_i^{\text{Interaction}} \quad (4.1)$$

$$\Delta E_i^{\text{Impureté}} = \Delta E_i^{\text{Site}} + \Delta E_i^{\text{Taille}} + \Delta E_i^{\text{Alliage}} \quad (4.2)$$

$\Delta E_i^{\text{Impureté}}$  regroupe les termes indépendants des concentrations volumiques et locales et donc correspond au calcul dans la limite infiniment diluée.

$\Delta E_i^{\text{Interaction}}$  est le terme correspondant aux interactions soluté-soluté, il permet de tenir compte de l'influence des concentrations locales et de la concentration volumique.

Dans le cas de la dilution infinie considérée ici, il n'y a pas d'interaction impureté-impureté donc  $\Delta E_i^{\text{Seg}}$  devient égale à  $\Delta E_i^{\text{Impureté}}$

Les termes qui composent  $\Delta E_i^{\text{Impureté}}$  sont :

- $\Delta E_i^{\text{Site}} = \Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{B}) - \Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{A})$  où  $\Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{A})$  ( $\Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{B})$ ) représente l'énergie d'excès du site dans un plan proche de l'interface dans le métal A (métal B). Ces grandeurs sont obtenues en faisant la différence d'énergie, après relaxation, entre un site du plan P et un site de volume pour chacun des métaux purs.
- $\Delta E_i^{\text{Taille}}$  caractérise la différence des tailles atomiques entre les deux constituants de l'alliage. L'effet de taille peut également être estimé par la quantité  $P_i \Delta V / V$  où  $P_i$  est la pression locale sur le site  $i$  et  $\Delta V = V_B - V_A$  est la différence des volumes atomiques.

Il est calculé par l'impureté \*\*\*\*\*

- $\Delta E_i^{\text{Alliage}}$  est égal l'énergie de mise en solution du soluté dans le solvant. Dans la limite infiniment diluée elle est calculée comme la différence de deux énergies : l'énergie du système constitué par le métal pur d'une part et d'autre part l'énergie du même système où l'un des atomes a été remplacé par un atome de soluté.



## 4.2. Choix du potentiel

Pour calculer l'énergie d'un système d'atomes, nous utilisons un potentiel de type Finnis-Sinclair sous une forme développée par Rosato, Guillopé et Legrand [38]. L'énergie de cohésion d'un système contenant N atomes est écrite comme la somme de deux termes, l'un attractif et l'autre répulsif

$$E_N = \sum_{i=1}^N E_i; \quad (4.3)$$

$$E_i = E_i^{\text{rep}} + E_i^{\text{attr}} \quad (4.4)$$

La partie répulsive est une somme d'interactions de paires, tandis que la partie attractive est un terme à N-corps inspiré de l'énergie de cohésion de bande électronique développée dans l'approximation dite du second moment :

$$E_i^{\text{rep}} = - \sum_{j \neq i} F^{\text{rep}}(r_{ij});$$

$$E_i^{\text{attr}} = - \left\{ \sum_{j \neq i} F^{\text{attr}}(r_{ij}) \right\}^{\frac{1}{2}}$$

Ce potentiel a été initialement établi dans un contexte de liaisons fortes avec des interactions limitées aux premiers voisins, RGL1, par rapport à la structure cfc idéale, ou aux seconds voisins, RGL2. Il a été étendu aux troisièmes voisins, RGL3, afin de simuler de manière plus réaliste des métaux à énergie de faute non négligeable [39].

Les valeurs de p, q et des constantes élastiques pour les métaux étudiés sont représentées dans le tableau (4.1).

Paramètres (unités)	Ni	Rh	Pd	Ir	Pt
a ( $\text{Å}^0$ )	3.52	3.80	3.89	3.84	3.92
$E_c$ (eV)	4.44	5.75	3.94	6.93	5.86
p	10.00	11.46	11.10	12.13	10.93
q	2.70	3.10	3.65	3.50	3.79
$B_{\text{cal}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	2.03	2.70	1.95	3.76	2.88
$B_{\text{exp}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	1.84	2.69	1.95	3.70	2.88
$C_{11\text{cal}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	2.53	3.84	2.36	5.05	3.29
$C_{11\text{exp}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	2.51	4.22	2.34	5.99	3.58
$C_{12\text{cal}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	1.78	2.20	1.66	2.98	2.27
$C_{12\text{exp}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	1.50	1.92	1.76	2.56	2.54
$C_{44\text{cal}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	1.11	1.33	0.78	1.75	1.06
$C_{44\text{exp}}(10^{12}\text{erg/cm}^3)$	1.24	1.94	0.71	2.69	0.77

Tableau (4. 1) : paramètres calculés à l'aide du potentiel

### 4. 3. Choix des alliages et de l'interface

#### • Alliages étudiés

Le Nickel est l'élément de base de plusieurs matériaux industriels, pour, on a choisi les alliages de nickel.

Les systèmes étudiés sont Ni(Rh), Ni(Ir), Ni(Pd) et Ni(Pt) appelés alliages directs et leurs inverses Rh(Ni), Ir(Ni), Pd(Ni), Pt(Ni), dans la limite de la solution infiniment diluée.

### 4.4. Calcul des énergies de ségrégation par plan

Suivant la procédure décrite dans le paragraphe (1. 2. 2) et à partir de l'équation (1. 8) nous calculons l'énergie de ségrégation pour des alliages métalliques binaires de structure CFC dans les deux cas de la dilution infinie.

L'énergie de ségrégation est calculée comme une différence de deux énergies :

- l'énergie du système avec un atome de soluté I situé à un site de la matrice loin de la surface par relaxation en dynamique moléculaire.
- l'énergie du système avec l'atome de soluté I situé au site i de la surface.
- Les sites du plan sont tous équivalents.

Les énergies de ségrégation pour les huit alliages étudiés sont résumées dans le tableau (4.2) pour le plan de surface,  $p=0$ , et les quatre plans sous jacents,  $p=1, 2, 3, 4$ .

	$\Delta E^{\text{seg}}(\text{meV})$							
	Alliages directs				Alliages inverses			
	Ni (Pt)	Ni (Pd)	Ni (Ir)	Ni (Rh)	Rh (Ni)	Ir (Ni)	Pd (Ni)	Pt (Ni)
	$r=1,111$	$r=1,100$	$r=1,087$	$r=1,079$	$r=0,926$	$r=0,919$	$r=0,908$	$r=0,899$
Plan	111%	110%	109%	108%	93%	92%	91%	90%
0	-128.1	-481	213,9	75,5	-148,6	-287,5	169,4	10.5
1	-199.3	-73,9	-189,9	-103	76,5	136,2	8,6	94.7
2	-3.5	5,4	-6,7	-4,1	-3	-8.7	-5,9	-13.8
3	-0.3	-0,3	0,6	0,2	-0,7	-0.7	-0,1	0.2
4	-0.2	-0,3	-0,1	-0,1	0	-0.1	-0,1	-0.2

Tableau (4.2) : Energies de ségrégation par plan pour l'ensembles des alliages étudiés, directs et inverses sur les cinq premiers plans parallèles à la surface {100}.  
 $r$  : rapport des tailles atomiques.

On remarque en figure 4.1a, que la ségrégation n'est significative que pour les deux premiers plans. La ségrégation est favorisée pour les alliages directs Ni(Pd) et Ni(Pt) et défavorisée pour Ni(Ir) et Ni(Rh) dans le plan de surface. Dans le cas où elle est favorable, elle est localisée sur le plan de surface. Elle est beaucoup plus intense pour Ni(Pd) que pour Ni(Pt). Au-delà les valeurs deviennent négligeables. En valeurs absolues, l'intensité des énergies de ségrégation diminue lorsque on passe du plan de surface vers les plans sous-jacents. Contrairement au plan de surface, pour le premier plan sous-jacent,  $p=1$ , la ségrégation est favorable pour l'ensemble des systèmes directs et défavorable pour les systèmes inverses, figures (4.1. a) et (4.1. b).

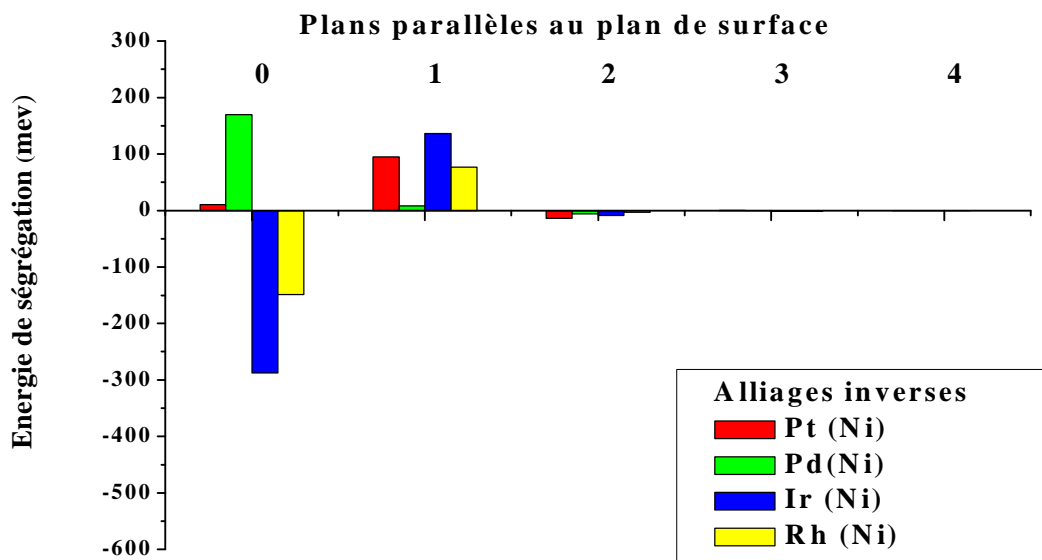
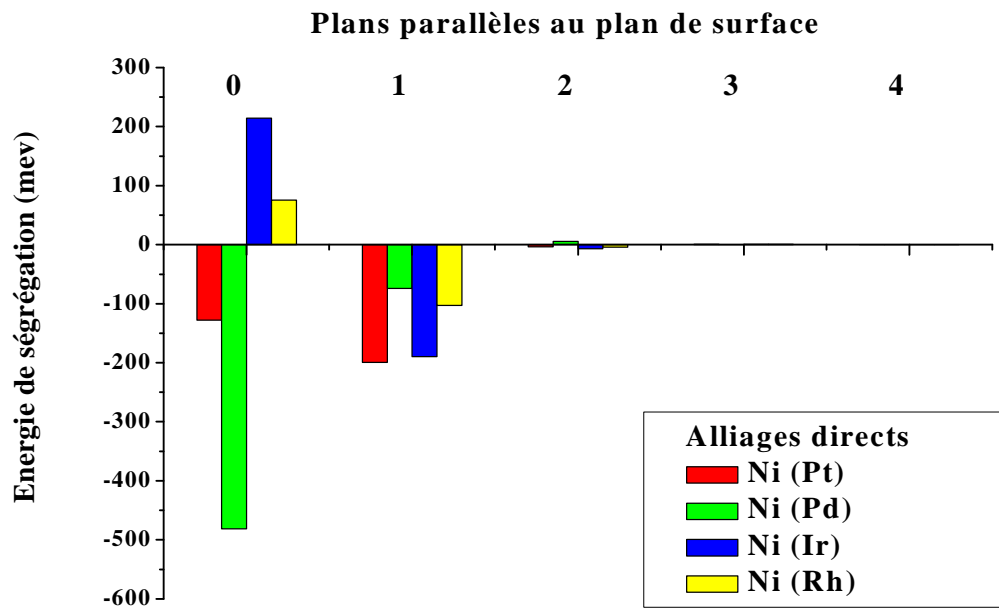


Figure (4. 1): Energie de ségrégation à la surface (100) p=0, et les plans sous-jacents, p=1, 2, 3, 4.

### Effet du rapport des tailles atomiques sur la ségrégation, figure (4.2)

Pour les deux systèmes dont le rapport des taille atomiques est supérieur ou égal à 1.1, (Ni (Pt) et Ni (Pd)), la ségrégation est favorisée, alors que pour les deux systèmes dont le rapport des tailles atomiques est inférieur à 1.1 (Ni (Ir), Ni (Rh)), la ségrégation est défavorisée.

- Dans le cas Ni(Ir) et Ni(Rh) l'observation précédente va à l'inverse des modèles phénoménologiques qui prévoient toujours la ségrégation de l'atome de soluté quand il a le plus fort rayon.

- Pour le plan de surface, l'énergie de ségrégation la plus forte est observée pour les alliages Ni (Pt), ( $E^{\text{seg}} = -128.1 \text{ meV}$ ) et Ni (Pd), ( $E^{\text{seg}} = -481 \text{ meV}$ ), où les rapports des tailles ( $r(\text{soluté})/r(\text{solvant})$ ) présentent les plus fortes valeurs ( $r(\text{Pt})/r(\text{Ni}) = 1.111$  et  $r(\text{Pd})/r(\text{Ni}) = 1.100$ ).

- La ségrégation est défavorisée dans les systèmes Ni (Ir), ( $E_{\text{seg}} = 213.9 \text{ meV}$ ) et Ni (Rh), ( $E_{\text{seg}} = 75.5 \text{ meV}$ ) quand les tailles des atomes du solvant et soluté se rapprochent ( $r(\text{Ir})/r(\text{Ni}) = 1.087$  et  $r(\text{Rh})/r(\text{Ni}) = 1.079$ ).

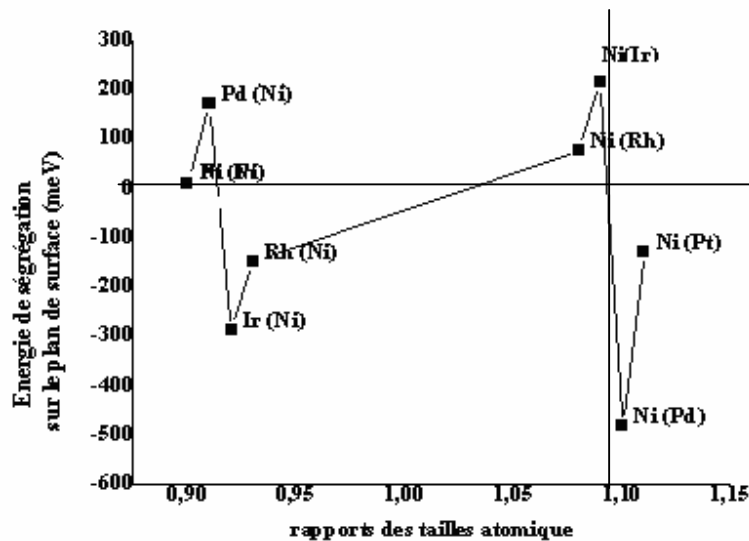


Figure (4. 2) : Variation de l'énergie de ségrégation dans le plan de surface avec le rapport des tailles atomiques pour tous les alliages étudiés.

#### 4.5. Forces motrices de la ségrégation superficielle.

Pour caractériser les forces motrices de la ségrégation superficielle, nous avons comparé l'énergie de ségrégation,  $\Delta E_p^{seg}$ , avec les trois contributions de la force motrice, on commencera par l'analyse de deux effets, l'effet de taille et l'effet d'excès de cohésion, et on terminera par la comparaison des trois effets avec l'énergie de ségrégation

##### 4.5.1. Décomposition en deux effets : effet de taille et effet d'excès de cohésion

Les énergies de ségrégation et la somme des contributions de l'effet de taille et de l'effet d'excès de cohésion sont reportées dans les tableaux (4.3. a, b, c, d).

Plan	Ni(Pt) :r=1.11				Pt(Ni) :r=0.90			
	$\Delta e_p^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_p^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Pt}$ (meV)	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E_i^{seg.Ni}$ (meV)
0	-129.88	-344.9	-474.78	-128.1	129.88	15.5	145.38	10.5
1	-131.13	2.1	-129.03	-199.3	131.13	-43.4	88.13	94.7
2	-115.17	-3.3	-118.47	-3.5	115.17	-1.4	114.17	-13.8
3	-112.19	-1.1	-113.29	-0.3	112.19	-0.8	111.39	0.2
4	-112.98	-0.3	-113.28	-0.2	112.98	-0.2	112.78	-0.2

(a)

Plan	Ni(Pd) :r=1.10				Pd(Ni) :r=0.91			
	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Pd}$ (meV)	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E_i^{seg.Ni}$ (meV)
0	-263.42	-306	-569.42	-481	263.42	15	278.42	169.4
1	-117.34	2.8	-114.54	-73.9	117.34	-24.6	93.34	8.6
2	-89.4	-2.6	-92	5.4	89.4	-1.4	75.4	-5.9
3	-87.84	-1	-88.84	-0.3	87.84	-0.5	82.84	-0.1
4	-88.47	-0.2	-88.67	-0.3	88.47	-0.1	88.37	-0.1

(b)

Plan	Ni(Ir) :r=1.08				Ir(Ni) :r=0.92			
	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Ir}$ (meV)	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme\ 2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (meV)
0	61.15	-245.7	-184.55	213.9	-61.15	22	-39.15	-287.5
1	-190.68	3.8	-186.88	-189.9	190.68	-30.7	159.98	136.2
2	-184.22	-1.7	-185.92	6.7	184.22	-2.7	181.52	-8.7
3	-181.48	-0.7	-182.18	0.6	181.48	-0.7	180.78	-0.7
4	-181.98	-0.1	-182.08	-0.1	181.98	-0.2	179.98	-0.1

(c)

Plan	Ni(Rh) :r=1.07				Rh(Ni) :r=0.93			
	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somme2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Rh}$ (meV)	$\Delta e_i^{xcoh}$ (meV)	$\Delta E_i^{taille}$ (meV)	$\Delta E_p^{somm2}$ (meV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (meV)
0	-79.78	-201.5	-281.28	75.5	79.78	41.6	121.38	-148.6
1	-228.26	4.3	-223.96	-103	228.26	-21.1	17.26	76.5
2	-226.91	-1.1	-228.01	-4.1	226.91	-2.1	224.81	-3
3	-224.77	-0.5	-225.27	0.2	224.77	-0.4	224.37	-0.7
4	-225.03	-0.1	-225.13	-0.1	225.03	-0.1	224.93	0

(d)

Tableau (4.3) : Energies de ségrégation, effet d'excès de cohésion, effet de taille et la somme des contributions de l'effet de taille et de l'effet d'excès de cohésion pour le plan de surface et les quatre plans sous- jacents à la surface : Ni(Pt ), Ni(Pd), Ni(Ir), Ni(Rh).

a- Système Ni -Pt :

- Pour le plan de surface de l'alliage direct Ni (Pt) l'effet de taille est presque le double de l'effet d'excès de cohésion. pour les autres plans cet effet devient négligeable, la force motrice principale est donc l'effet d'excès de cohésion.
- Pour le système inverse Pt (Ni), la ségrégation est défavorisée. La contribution de l'effet d'excès de cohésion est très importante. Elle est la principale force motrice de la ségrégation superficielle.

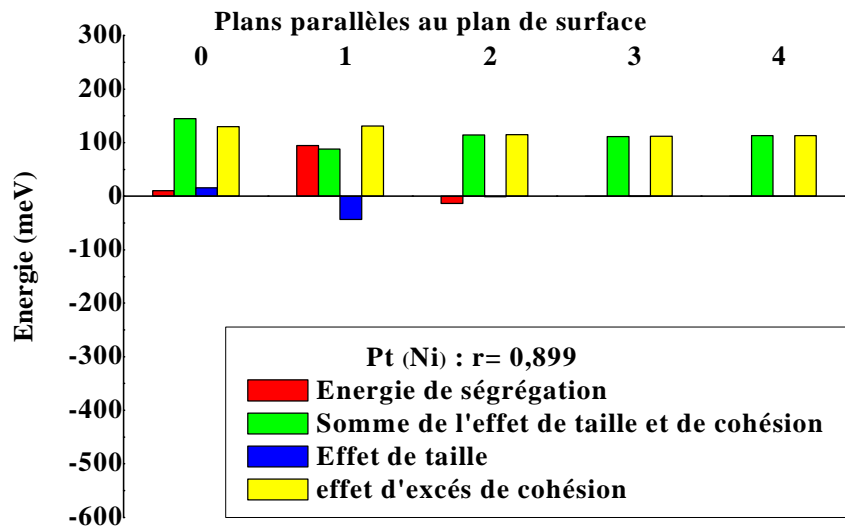
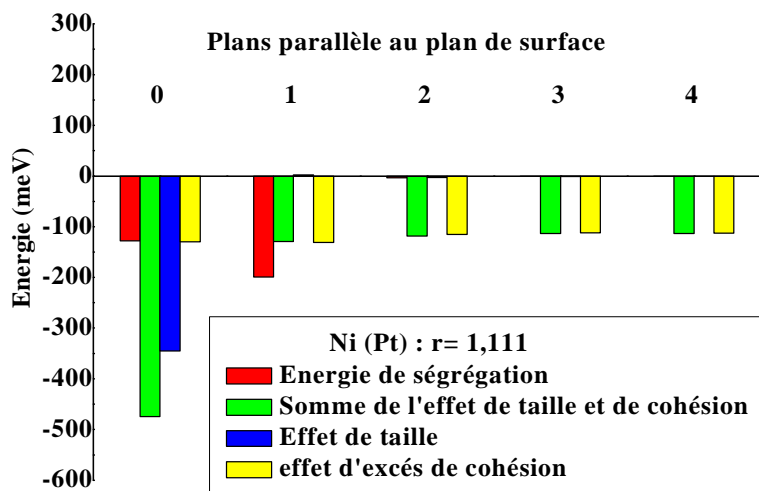


Figure (4.4) : Bilan énergétique pour l'alliage :Ni-Pt



b- Système Ni -Pd

- Pour l’alliage direct Ni (Pd), les deux effets, de taille et d’excès de cohésion sont relativement proches l’un de l’autre pour le plan de surface. La ségrégation est favorisée sur le plan de surface et sur le premier plan sous jacent.
- Pour le système inverse Pd(Ni) la ségrégation est défavorisée.

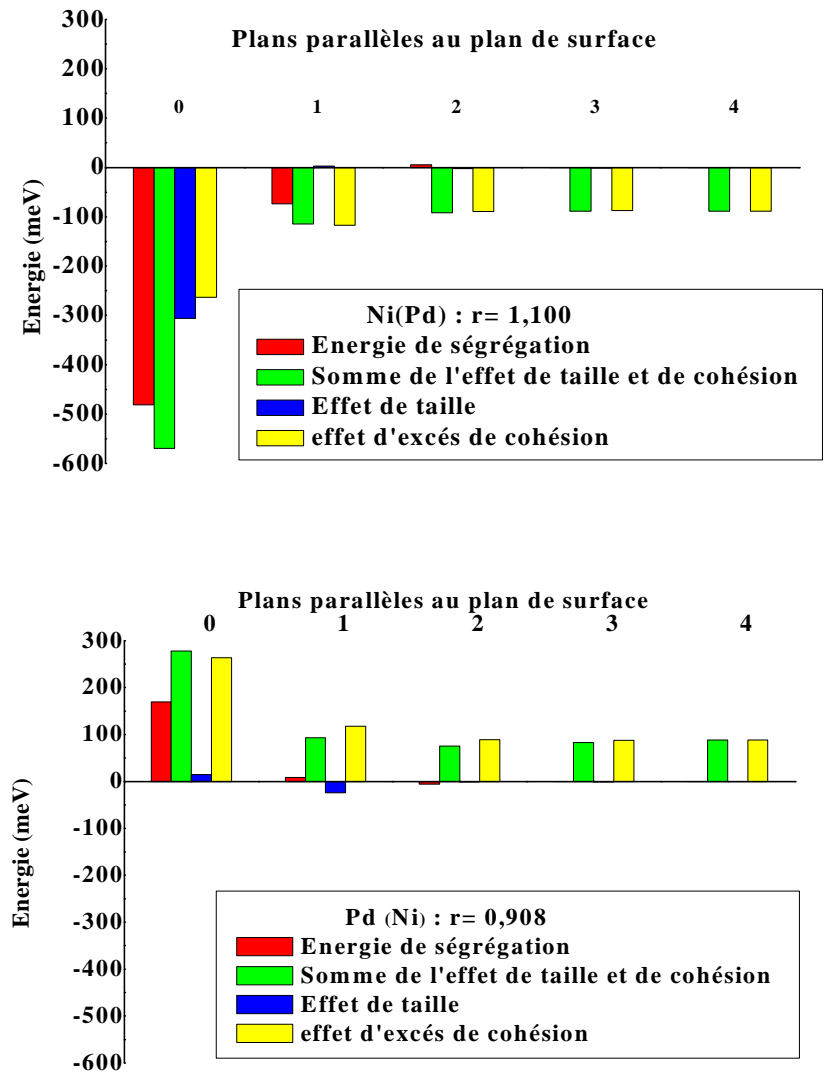


Figure (4.5) : Bilan énergétique pour l’alliage : Ni-Pd

c – Système Ni-Ir

- Pour le système direct Ni (Ir) la ségrégation est défavorisée pour le plan de surface et favorisée pour P=1. Pour le plan de surface l'élément moteur est l'effet de taille. Pour les autres plans l'effet d'excès de cohésion est l'élément principal.
- Pour le système inverse Ir(Ni), la ségrégation est favorable uniquement pour le plan de surface. Les effets de taille et d'excès de cohésion sont de signe opposés.

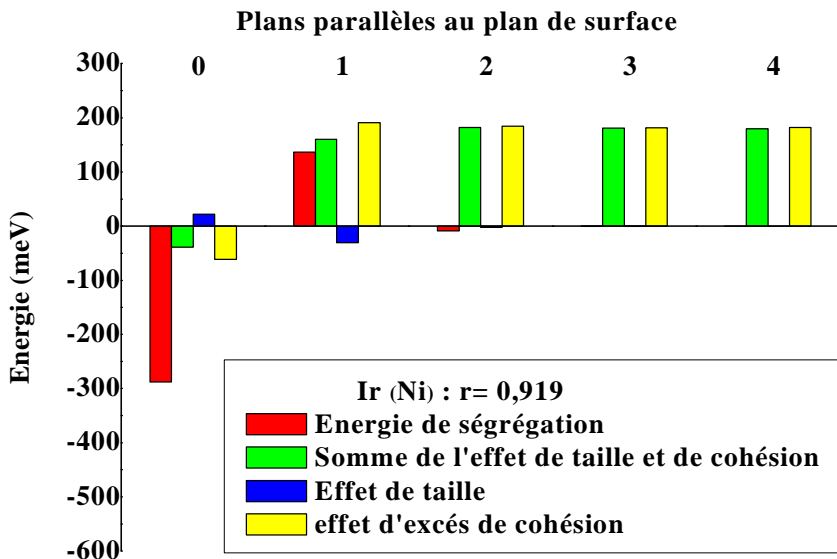
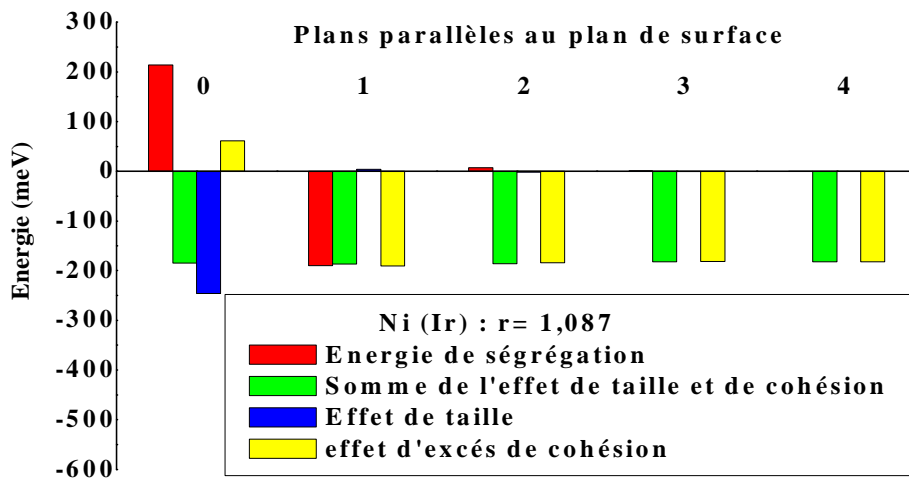


Figure (4.6) : Bilan énergétique pour l'alliage :Ni-Ir

d- Système Ni-Rh

- Pour le système direct Ni(Rh), la ségrégation est défavorable pour le plan de surface. les deux effets sont de même signe contrairement à Ni (Ir).elle est favorable pour le premier plan sous-jacent,  $p=1$ .
- Pour le système inverse Rh (Ni), la ségrégation est favorable pour le plan de surface. Globalement l'effet d'excès de cohésion reste l'élément prédominant.

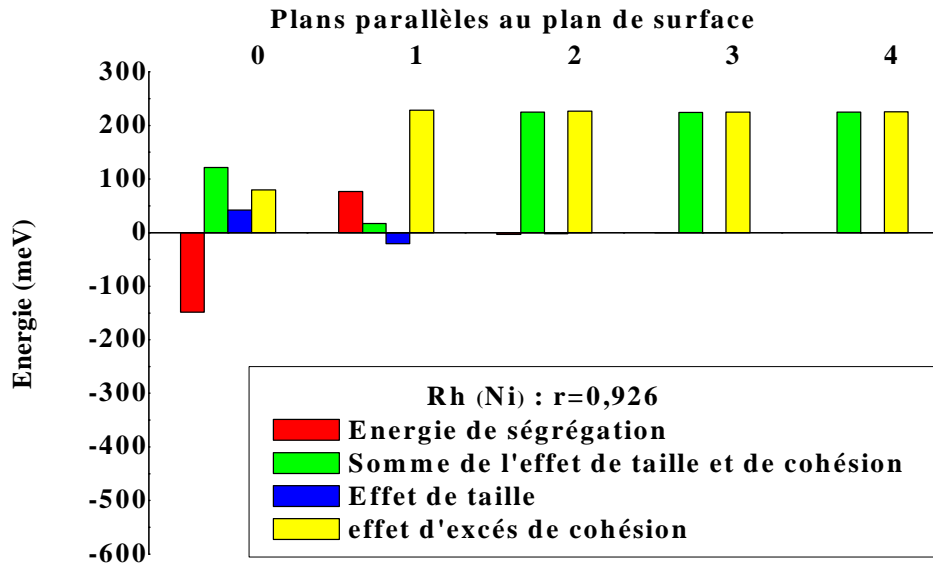
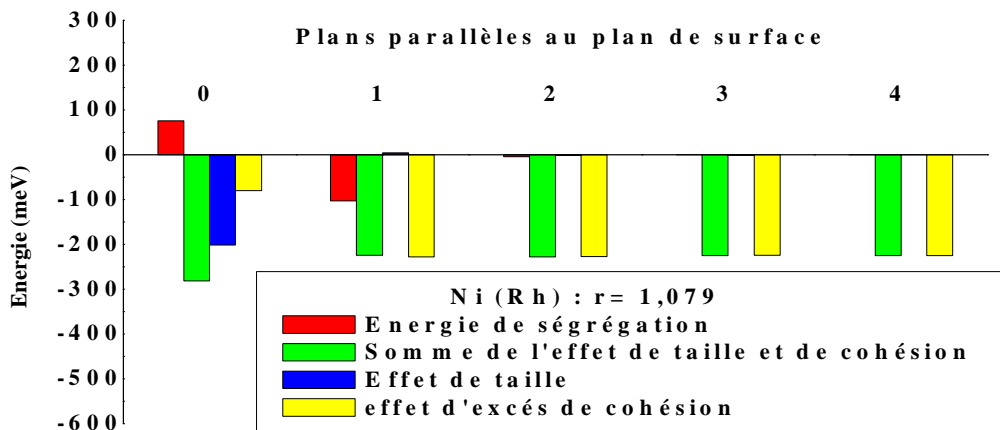


Figure (4.7) : Bilan énergétique pour l'alliage : Ni-Rh

Les figures (4.8) et (4.9) résument les résultats obtenus pour les huit alliages étudiés.

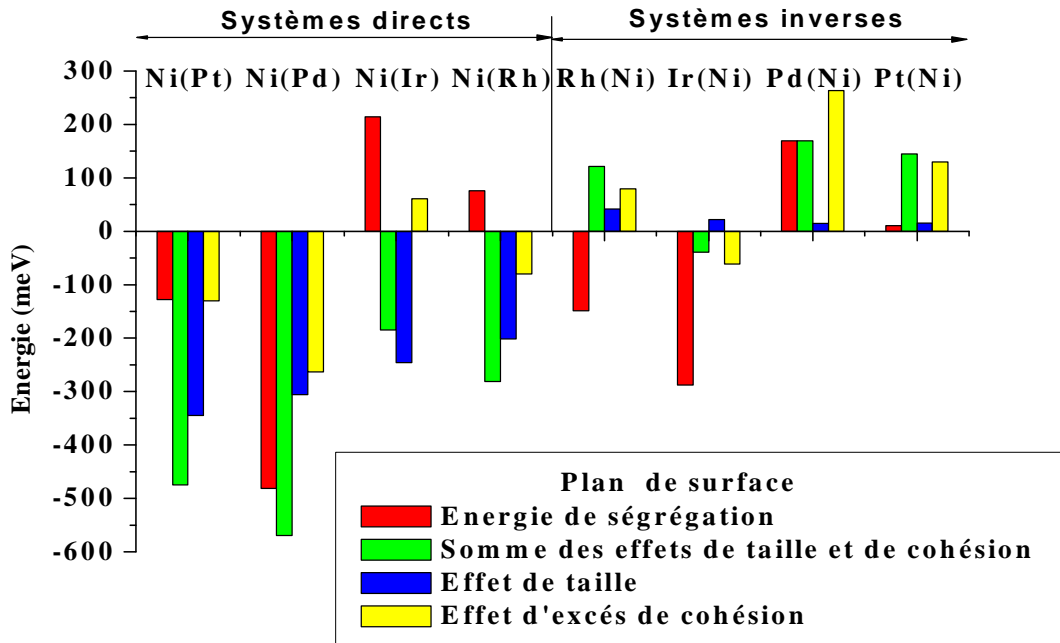


Figure (4.8) : Bilan énergétique pour les huit systèmes sur le plan de surface

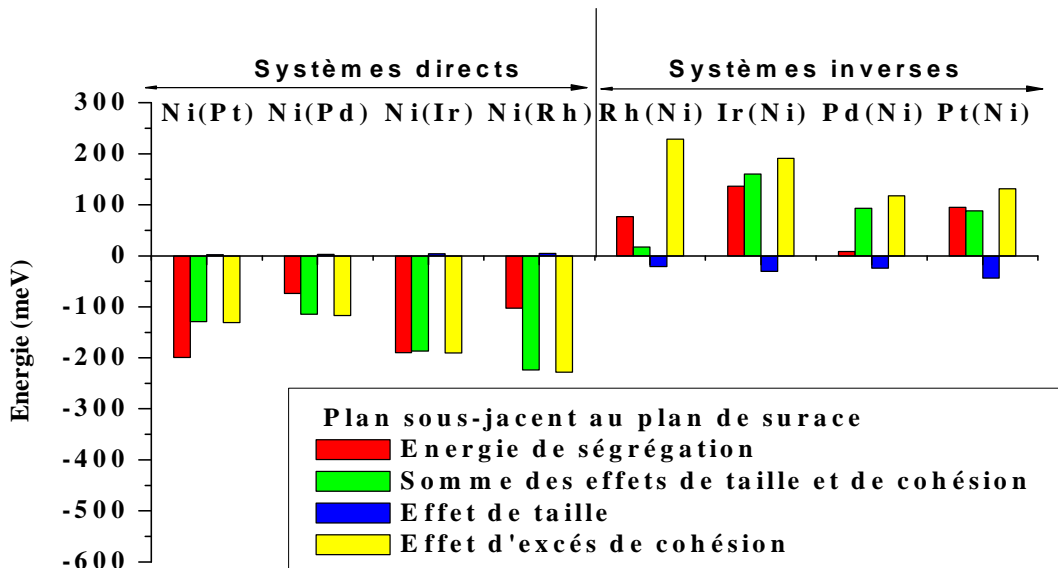


Figure (4.9) : Bilan énergétique pour les huit systèmes sur le premier plan sous-jacent de la surface

Dans le plan de la surface, la figure (4.8) montre que la ségrégation n'a lieu que pour Ni(Pd) et Ni(Pt) et pas pour les deux autres alliages directs Ni(Rh) et Ni(Ir).

Dans le plan sous jacent, figure (4.9), la ségrégation a lieu pour les quatre alliages directs en conformité avec les modèles phénoménologiques.

L'effet de taille  $\gamma$  devient infime, l'effet d'excès de cohésion  $\gamma$  constitue la seule force motrice de la ségrégation.

Pour le plan de surface l'élément moteur de la ségrégation est l'effet de taille, pour le plan au dessous du plan de la surface, l'effet d'excès de cohésion est l'élément prédominant.

La reconstruction de l'énergie de ségrégation par les contributions des effets de taille et d'excès de cohésion n'est pas satisfaisante. Une tentative de meilleure reconstruction est effectuée en intégrant la contribution de l'effet d'alliage.

#### 4.5.2. Décomposition à trois effets : contribution de l'effet d'alliage

La reconstruction de l'énergie de ségrégation est complétée par la contribution de l'effet d'alliage. Ce terme est évalué dans la limite de la solution infiniment diluée par le calcul de la somme des interactions effectives de paires  $V_R$ , où  $V_R$  est calculé dans la matrice par la relation :

$$V_R = \frac{\Delta H_R}{2} .$$

$\Delta H_R$  est calculé comme la différence d'énergie entre un système avec deux atomes de soluté isolés et le même système avec deux atomes de soluté en position de voisins d'ordre R.

Pour la surface (100), le calcul de l'effet d'alliage étendu aux voisins d'ordre 2 est obtenu par :

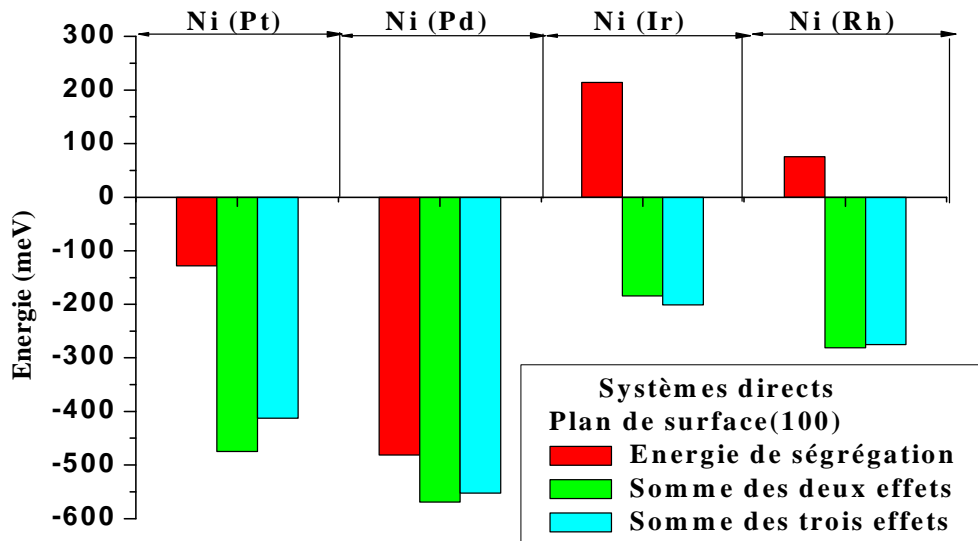
$$\Delta E^{\text{alliage}} = 4V_1 + V_2.$$

Les résultats pour le plan de surface, tableau (4.4), nous montrent que :

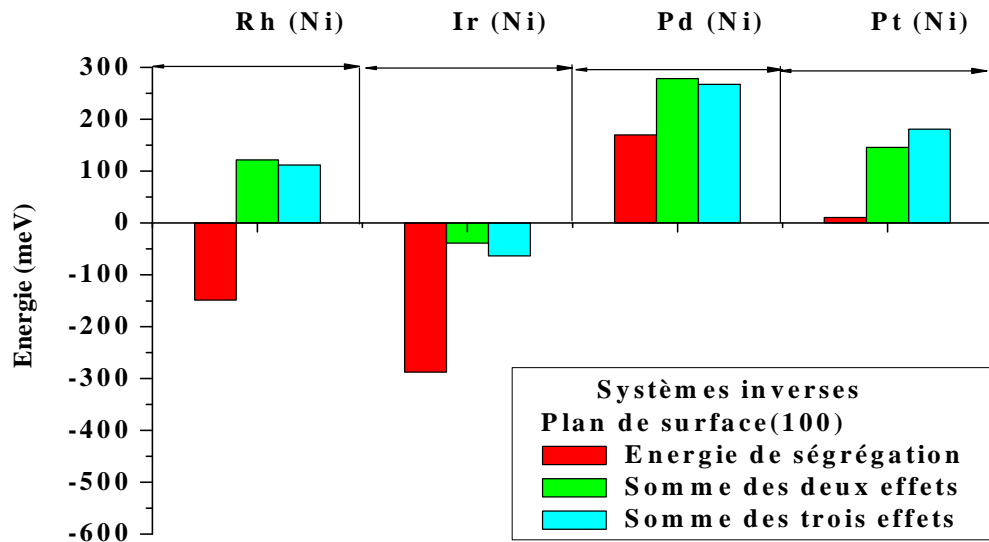
- L'ajout de la contribution de l'effet d'alliage améliore la reconstruction de l'énergie de ségrégation surtout pour Ni(Pd) figure (4.10).
- On constate que pour les deux cas où la ségrégation est favorisée l'effet d'alliage est opposé à l'effet d'excès de cohésion.

Surface (100)							
		$\Delta E_p^{taille}$ (mev)	$\Delta e_p^{xscoh}$ (mev)	$\Delta E_p^{alliage}$ (mev)	$\tilde{\Delta E}_p^{somme2}$ (mev)	$\tilde{\Delta E}_p^{somme3}$ (mev)	$\Delta E_p^{seg}$ (mev)
Systèmes "directs"	Ni(Pt)	-344.9	-129.88	62.14	-474.78	-412.64	-128.1
	Ni(Pd)	-306	-263.42	17.16	-569.42	-552.26	-481
	Ni(Ir)	-245.7	61.15	-16.86	-184.55	-201.41	213.9
	Ni(Rh)	-201.5	-79.78	6.1	-281.28	-275.18	75.5
Systèmes "inverses"	Rh(Ni)	41.6	79.78	-9.45	121.38	111.93	-148.6
	Ir(Ni)	22	-61.15	-24.3	-39.15	-63.45	-287.5
	Pd(Ni)	15	263.42	-11.48	278.42	266.94	169.4
	Pt(Ni)	15.5	129.88	35.5	145.38	180.88	10.5

Tableau (4.4) : Reconstruction de l'énergie de ségrégation par la somme de deux puis de trois effets :  $\Delta E_p^{taille}$ ,  $\Delta e_p^{xscoh}$ ,  $\Delta E_p^{alliage}$ .



(a)



(b)

Figure (4.10) : Contribution des trois effets à l'énergie de ségrégation sur le plan de surface  
 (a) systèmes directs  
 (b) systèmes inverses

La contribution de l'effet d'alliage reste faible et n'améliore pas de manière significative la reconstruction de l'énergie de ségrégation pour les systèmes directs sauf pour Ni(Pd).

Alors qu'il a été observé un bon accord dans le cas de Ni(Ag) et Ni(Cu) [40, 41].

## **Conclusion et perspectives**

Notre étude a porté sur le calcul des énergies de ségrégation superficielle et la détermination de ses forces motrices pour des alliages binaires de métaux de structure CFC à base de nickel. Ces énergies de ségrégation sont obtenues par simulation en dynamique moléculaire. L'énergie de ségrégation est calculée directement d'une part, et les contributions des forces motrices de la ségrégation le sont d'autre part, soient l'effet de taille, l'effet de cohésion et l'effet d'alliage. La validité de la reconstruction de l'énergie de ségrégation par l'une ou plusieurs des contributions des forces motrices précédentes est évaluée. Les énergies de ségrégation et leur reconstruction portent sur la surface (100) des alliages Ni(Rh), Ni(Ir), Ni(Pd) et Ni(Pt) dans la limite de la solution infiniment diluée.

L'étude montre que la ségrégation est principalement localisée sur le plan de la surface et le plan immédiatement en dessous. Dans le plan de surface, la ségrégation a lieu pour les alliages Ni(Pd) et Ni(Pt) et elle est absente pour Ni(Ir) et Ni(Rh). Ce comportement différent d'un alliage à un autre pour une même surface va à l'encontre des modèles phénoménologiques qui prévoient toujours, dans le plan de surface, la ségrégation de l'atome de soluté quand il a le plus fort rayon atomique. Dans le premier plan en dessous de la surface, la ségrégation est favorisée pour l'ensemble des alliages directs et défavorisée pour les alliages inverses.

La décomposition de l'énergie de ségrégation en deux effets montre que dans le plan de surface :

- l'effet d'excès de cohésion est la force motrice principale pour l'alliage Ni(Pt),
- les deux effets, de taille et d'excès de cohésion sont nécessaires à la reconstruction de l'énergie de ségrégation dans le cas de Ni (Pd).
- Dans le cas de Ni(Ir) et Ni(Rh) pour lesquels la ségrégation est défavorisée, l'effet de taille prévoit le comportement inverse.

La reconstruction de l'énergie de ségrégation par les contributions des effets de taille et d'excès de cohésion n'est pas satisfaisante.

Une tentative de meilleure reconstruction est effectuée en considérant l'effet d'alliage. La contribution de cet effet reste faible et n'améliore pas de manière significative la reconstruction de l'énergie de ségrégation pour les systèmes directs, sauf pour Ni(Pd).



Le modèle prévoyant les trois forces motrices n'est pas vérifié dans le cas des alliages Ni(Ir) et Ni(Rh). Ce pourrait être dû à la qualité du potentiel utilisé. Cette dernière hypothèse demande à être vérifiée plus en détail par un meilleur ajustement des paramètres du potentiel.

Comme perspectives, il serait intéressant de compléter cette étude pour les mêmes systèmes par :

- le calcul des pressions locales et des volumes de Voronoi pour caractériser les sites atomiques du plan de surface
- le calcul des structures relaxées des surfaces considérées

Il serait également judicieux de comparer les résultats obtenus à ceux d'autres structures cristallographiques telles que la structure CC.

Une dernière perspective serait de considérer l'effet de la température pour se rapprocher des préoccupations technologiques dans le domaine de la catalyse. Dans ce cas la simulation par Monte Carlo serait plus adaptée.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cornet A, in "Propriétés des surfaces", INSA de Strasbourg, Laboratoire de Génie de la Conception (LGeCo) 24 boulevard de la Victoire, 67000 Strasbourg.
- [2] Saindrenan G., Le Gall R., Christien F., "Endommagement interfacial des métaux", Ellipses Edition, Paris, pp 29-30, pp 49-52, (2002).
- [3] Howe J. M., "Interfaces in materials", John Wiley & Sons Inc. pp 71-78, (1997).
- [4] Creuze J., Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud à Orsay, (2000).
- [5] Bennard J., Michel A., Philibert J. et Talbot J., "Métallurgie générale", Masson et Cie, Paris, pp 158-161, (1969).
- [6] Wiedersich H. and Okamoto P. R., in " interfacial segregation ", W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, USA, pp 405-432, (1977).
- [7] Wang, H. Y., Najafabadi, R., Srolovitz, D., et Lesar, R., Interface Science, 1, 7-30 (1993).
- [8] Wynblatt, P., and Ku, R. C., Surf. Sci. 65, p511 (1977).
- [9] Wynblatt, P., and Ku, R. C., Interfacial Segregation, édité par W. C. Johnson and J. M. Blakely (Eds), American Society For Metals, Metals Park OhioUSA, 115 (1979).
- [10] Trégliia, G., Legrand, B., et Ducastelle, F., Europhys. Lett., 7,575 (1988).
- [11] Ducastelle, F., Legrand, B., Trégliia G., Prog of theoretical physics, 15 (1990).
- [12] Sutton, A. P., Finnis, M. W., Pettifor, D. G., and Ohta, Y., J. Phys. C, 21, 35 (1988)
- [13] Menyhard, M., Min Yan and Vitek, V., Acta metal. Mater. 4 ,2783 (1994).
- [14] Rittner, J. D. and Seidman, D.N., Acta mater. 45, 3191 (1997).
- [15] Berthier, F., Legrand, B. and Trégliia, G., Acta mater ., 47 (9), 2705, (1999).
- [16] Creuze, J., Defect and Diffusion Forum, 203-205, 3 (2002).
- [17] Defay, R. and Prigogine, I., "Tension superficielle et adsorption" (Desoer, Liège, 1951); with Bellemans, A., translated by Everett, D.H., Surface tension and adsorption, Longmans, London (1966).
- [18] McLean, D., "Grain Boundaries in Metals", Oxford University Press, London (1957).
- [19] Pins, B.J., J. Phys. (Moscow, Acad. USSR), 3,309 (1940).
- [20] Friedel, J., Advan. Phys., 3, 446 (1954).
- [21] Eshelby , J. D., Adv. Solid State Physics, , 3, 79 (1956).
- [22] Creuze J., Berthier F., Tétot R., Legrand B., Surf. Science, 491, 1 (2001).
- [23] Creuze J., Berthier F., Tétot R., Legrand B., Phys. Rev. B, 62, 2813 (2000).

- [24] Pontikis, V., Ecole d'été de métallurgie physique sur les joints de grains , Carry Le Rouet, Université Aix-Marseille III, (1984).
- [25] Serra, A., Phys. Stat. Sol. (b) 227, No. 1, 151-175 (2001).
- [26] Chantrenne P, Volz S, "Thermique à l'échelle submicronique, Introduction à la dynamique moléculaire, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique", France BE 8 290 – pp 1-20 (2005).
- [27] Haile, J. M., "Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods", Wiley professional Paperback Edition, Canada, pp 104-217 (1997).
- [28] Youhong Li, Donald J. Siegel, James B. Adams, and Xiang-Yang Liu<sup>3</sup>, Physical Review B 67, 125101-1-8 (2003).
- [29] Foiles, S. M., "Surface segregation phenomena", P. A. Dowben and A. Miller (Eds), CRC Press, 79, (1990)
- [30] Kubo, R., "Statistical Mechanics", North-Holland, Amsterdam, (1990).
- [31] Haile, J. M. "Molecular Dynamics Simulation", Wiley-Interscience Publication, New York, (1997).
- [32] Allen, M. P., Tildesley, D. J., "Computer Simulation of Liquids", Oxford Science Publications, (1997).
- [33] Farvacque, J. L., «Cours de théorie électronique des solides», première partie, U.S.T. Liège, (1996).
- [34] Hafner, J., acta mater. 48, 71-92, (2000).
- [35] Landau, L., Lifchitz, E., Mécanique Quantique, edition Mir, (1967).
- [36] Kittel C., "Introduction à la physique de l'état solide", troisième édition, Dunod université, New York, 22-23, (1971).
- [37] Berthier F., Legrand B. and Tréglia G , and Priester L, Materials science forum, 207-209, 701-704, (1996)
- [38] Rosato, V., Guillopé, M. and Legrand, B., Phil. Mag. A, 59 321, (1989).
- [39] Hardouin Duparc O., Poulat S., Larère A., Thibault J., Priester, L., Phil. Mag. A, 80 853, (2000).
- [40] Lezzar B., thèse de doctorat d'état, université de Constantine, (2004)
- [41] Lezzar B., Khalfallah O., Larere A., Paidar V., and Hardouin Duparc O., Acta Mater.,52, 2809 (2004).

## Surface (100)

### 1- Système Ni-Pt

	Ni(Pt)				Pt (Ni)			
RGL3	$r_I/r_M=1.111$ et $E_{CI}/E_{CM}=1.32$				$r_I/r_M=0,926$ et $E_{CI}/E_{CM}=0.75$			
Atome	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Pt}$ (eV)	$P_i^{Ni}$ (eV)	$E^{xcoh,Ni}$ (eV)	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (eV)	$P_i^{Pt}$ (eV)	$E^{xcoh,Pt}$ (eV)
641	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	-0.832	-0.112
53	-0.349	-0.199	-0.474	0.588	0.010	0.094	0.084	0.459
151	0.002	-0.003	0.042	0.054	0.094	-0.013	-0.041	-0.076
249	-0.003	0.000	0.002	-0.001	-0.013	0.000	-0.034	-0.116
347	-0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.034	-0.112
445	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.035	-0.112
543	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.094	-0.112

### 2- Système Ni-Pd

	Ni(Pd)				Pd (Ni)			
RGL3	$r_I/r_M=1.100$ et $E_{CI}/E_{CM}=0.88$				$r_I/r_M=0.908$ et $E_{CI}/E_{CM}=1.14$			
Atome	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Pd}$ (eV)	$P_i^{Ni}$ (eV)	$E^{xcoh,Ni}$ (eV)	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (eV)	$P_i^{Pd}$ (eV)	$E^{xcoh,Pd}$ (eV)
641	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.028	-0.088
53	-0.306	-0.481	-0.474	0.588	0.015	0.169	-0.560	0.325
151	0.002	-0.073	0.042	0.054	-0.024	0.008	0.042	-0.062
249	-0.026	0.005	0.002	-0.001	-0.001	-0.005	-0.031	-0.091
347	-0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.072	-0.088
445	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.028	-0.088
543	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.028	-0.088

### 3- Système Ni-Ir

	Ni(Ir)				Ir (Ni)			
RGL3	$r_I/r_M=1.087$ et $E_{CI}/E_{CM}=1.56$				$r_I/r_M=0.919$ et $E_{CI}/E_{CM}=0.64$			
Atome	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg,Ir}$ (eV)	$P_i^{Ni}$ (eV)	$\Delta E^{xcoh.Ni}$ (eV)	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (eV)	$P_i^{Ir}$ (eV)	$\Delta E^{xcoh.Ir}$ (eV)
641	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.069	-0.182
53	-0.201	0.213	-0.474	0.588	0.022	-0.288	-0.990	0.650
151	0.004	-0.189	0.042	0.054	-0.030	0.136	0.025	-0.136
249	0.001	-0.006	0.002	-0.001	-0.002	-0.008	-0.071	-0.185
347	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.070	-0.182
445	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.069	-0.181
543	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.069	-0.182

### 4- Système Ni-Rh

	Ni(Rh)				Rh (Ni)			
RGL3	$r_I/r_M=1.079$ et $E_{CI}/E_{CM}=1.29$				$r_I/r_M=0.926$ et $E_{CI}/E_{CM}=0.77$			
Atome	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Rh}$ (eV)	$P_i^{Ni}$ (eV)	$\Delta E^{xcoh.Ni}$ (eV)	$\Delta E_p^{taille}$ (eV)	$\Delta E^{seg.Ni}$ (eV)	$P_i^{Rh}$ (eV)	$\Delta E^{xcoh.Rh}$ (eV)
641	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.225
53	-0.201	0.075	-0.474	0.588	0.041	-0.148	-0.148	0.509
151	0.004	-0.103	0.042	0.054	-0.021	0.076	0.076	-0.173
249	-0.001	-0.004	0.002	-0.001	-0.002	-0.003	-0.003	-0.228
347	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.225
445	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.225
543	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	-0.225

## **RESUME**

Les propriétés des métaux et alliages dépendent de la structure, de la composition chimique et des défauts présents. Le phénomène de ségrégation en surface et aux joints de grains a fait l'objet d'intenses recherches théoriques et expérimentales. C'est pour la ségrégation superficielle que la modélisation a été la plus développée, elle fait apparaître trois forces motrices: effet de taille, effet d'excès de cohésion et effet d'alliage. Notre étude porte sur le calcul de l'énergie de ségrégation par simulation en dynamique moléculaire pour des alliages métalliques binaires de structure CFC à base de Nickel dans la limite de la solution infiniment diluée. Les interactions interatomiques sont modélisées par un potentiel semi empirique à N-corps du type Finnis- Sinclair développé aux troisièmes voisins. Les résultats des calculs des énergies de ségrégation montrent que la ségrégation est principalement localisée sur les deux premiers plans. Dans le plan de surface, elle est favorable pour les alliages directs Ni(Pd) et Ni(Pt) et défavorable pour Ni(Ir) et Ni(Rh). La reconstruction de l'énergie de ségrégation par les contributions des effets de taille et d'excès de cohésion n'est pas satisfaisante. La contribution de l'effet d'alliage reste faible et n'améliore pas de manière significative la reconstruction de l'énergie de ségrégation pour les systèmes directs, sauf pour Ni(Pd).

**Mots clés :** Ségrégation, surface, simulation, dynamique moléculaire, potentiel RGL.

## **Abstract**

The properties of metals and alloys depend on the structure, on the chemical composition and the defects. The phenomenon of segregation in both surface and to the grain boundaries made the object of intense theoretical and experimental research. The modelling of the existence of superficial segregation was the more developed. It reveals three driving forces: size effect, excess cohesion effect and alloy effect. The present study examines the calculations of the segregation energy, using molecular dynamics simulation for binary metallic alloys of structure FCC with Nickel in the limit of the infinitely dilute solution. The interatomic interactions are modeled using an empirical N - body potential of Finnis - Sinclair type developed to the third neighbours. The calculations results of the segregation energies show that the segregation is localized mainly on the first two planes. Whereas the plane of the surface, it is favorable for the direct alloys Ni(Pd) and Ni(Pt) but unfavorable for Ni(Ir) and Ni(Rh). The reconstruction of the segregation energy by the contributions of the effects of size and excess of cohesion, is not satisfactory. The contribution of the alloy effect remains weak and does not improve significantly the reconstruction of the segregation energy for the direct systems, except for Ni(Pd)..

**Key-words:** Segregation, surface, simulation, molecular dynamic, semi empirical potential.

Élðáä

.

N ð

ÊçÑĐđ

(100)

Ni)Pd ( Ni(Pt)

.Ni (Ir) Ni (Rh)

.

.Ni(Pd)

.

: