

République Algérienne Démocratique et Populaire

**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique**

**Université Mentouri-Constantine
Faculté des sciences exactes
Département de physique**

N° d'ordre :

Série :

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de
Magister en sciences des matériaux

Option: Métallurgie

Sujet:

**La ségrégation superficielle dans des
alliages de métaux CFC**

Par:

Mechti Zineb

Soutenue le: 26/06/2012

Devant la Commission d'examen:

Président : L. Chekour Prof. Univ. de Constantine

Rapporteur : B. Lezzar MC A Univ. de Constantine

Examineurs: O. Khalfallah Prof. Univ. de Constantine

A. Karaali Prof. Univ. de Constantine

Remerciements

*Tout d'abord remercions **Dieu** le tout puissant qui nous à 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** maitre de conférences 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.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur le Prof **L. Chekour** pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.*

*Je remercie vivement Monsieur le Prof ; **A. Karaali** d'avoir accepté d'examiner 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.*

*Merci pour ce que tu es, la meilleure des mères, merci de toujours savoir écouter,
Merci pour ton amour, ton affection,
Et tout ce que tu as su me donner.
Merci Maman !*

*Dans ta grande générosité, tu m'as apporté le confort et tout ce dont j'avais besoin,
Tu m'as enseigné le respect d'autrui et les vraies valeurs de la vie
Merci Papa d'avoir toujours été là !*

Merci pour mon frère unique Moundir, et mes sœurs Saloua, Nabila et Khaoula pour leur aide inestimable.

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

Sommaire:

1. Introduction générale
2. Structure et énergie des surfaces
 - 2.1 Définition
 - 2.2 Structure des surfaces
 - 2.3 Energie de surface
3. Ségrégation superficielle : modèles
 - 3.1 Ségrégation de surface
 - 3.2 Modèles de la solution régulière
 - 3.3 Forces motrices de la ségrégation
4. Potentiels
 - 4.1 Réseau rigide et relaxation atomique
 - 4.2 Forces d'interaction
 - 4.3 Construction d'un potentiel
 - 4.4 Potentiels adaptés aux métaux de transition
5. Approches "ab initio" :
 - 5.1 Méthode de Hartree-Fock (HF) :
 - 5.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)
6. Surfaces CFC étudiées
 - 6.1 Structure des surfaces CFC
 - 6.2 Surfaces étudiées
 - 6.3 Construction d'une surface par simulation
 - 6.4 Structures non relaxées
7. Ségrégation superficielle : calculs
 - 7.1 Ségrégation mono atomique:
 - 7.1.1 Calcul des énergies de ségrégation
 - 7.1.2 Forces motrices de la ségrégation superficielle
 - 7.1.3 Décomposition en deux effets
 - 7.2 Ségrégation multi atomique
 - 7.2.1 Surface (110)
 - 7.2.2 Surface (100)
 - 7.2.3 Surface (111)
 - 7.2.4 Conclusion
8. Conclusion générale
Références bibliographiques

1.Introduction générale

1. Introduction générale:

Dans un alliage, tout défaut, qu'il soit ponctuel (lacune), monodimensionnel (1D : dislocation) ou bidimensionnel (2D : surface, joint de grains) s'accompagne d'une modification de la composition locale par rapport à la composition volumique. Ce phénomène, dit de ségrégation, a des conséquences sur la diffusion, les propriétés mécaniques ou les propriétés physico-chimiques des matériaux selon le type de défaut considéré. Dans le cas des interfaces, les premiers plans interatomiques situés au voisinage de l'interface ont une concentration différente de la concentration volumique.

Le phénomène est généralement peu important, 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 sur les propriétés d'usage des matériaux concernés.

L'étude porte sur la ségrégation multi atomique en surface dans des alliages de métaux de structure cubique à face centrée. Les alliages étudiés sont Ni(Ag), Au(Ag) où le rapport de taille est important pour le premier alliage et négligeable pour le deuxième.

Le mémoire s'articule en six chapitres.

Après une introduction, nous présenterons au deuxième chapitre les modèles d'études et caractéristiques des surfaces. En suite nous décrivons dans le troisième chapitre les différents modèles de la ségrégation superficielle.

Le quatrième chapitre décrit les modèles atomistiques avec calculs basés sur les potentiels semi empiriques utilisés.

Nous décrivons également les techniques d'études à l'échelle atomique de la ségrégation superficielle par simulation numérique. Nous parlons aussi dans ce chapitre brièvement sur les autres techniques, Monté Carlo, dynamique moléculaire.

Dans le cinquième chapitre nous décrivons en premier lieu les modèles atomistiques avec calculs ab-initio, et leur logiciels de simulation ab initio : ABINIT, VASP, SIESTA, WIEN2K.

Le sixième chapitre est consacré à la construction des structures de surfaces dans des métaux CFC.

On fin au septième chapitre nous présentons les résultats de la ségrégation multi-atomique, et on termine notre étude par une conclusion.

2. Structure et énergie des surfaces

1. Surface:

La physique des surfaces traite des sujets de recherche à la frontière entre la physique et d'autres disciplines en ingénierie des matériaux, pouvant déboucher sur de la recherche-développement. Citons par exemple, les processus de fabrication en métallurgie, les dépôts en couche mince, la compréhension des phénomènes de corrosion et de catalyse en chimie [15].

1.1. Définition:

La surface en science des matériaux, est la région s'étendant sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à, parfois, quelques centaines de micromètres, où s'effectue la transition entre le volume intérieur et le milieu ambiant. Les recherches réalisées conduisent à 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,...etc., sont des propriétés de surface des matériaux.

Tout système régi par les lois de la thermodynamique cherche à augmenter sa stabilité en diminuant son énergie libre. La surface est donc réactive et cherche à abaisser son énergie avec la modification de la composition chimique superficielle comme la ségrégation d'impuretés et l'interaction avec son environnement physico-chimique comme l'oxydation et la décarburation, l'adsorption de molécules...etc., et avec la modification de son aire, de ses contraintes mécaniques, de sa microstructure (relaxation, reconstruction).

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.

1.2. Structure des surfaces:

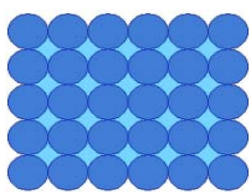
La définition de la surface dépend directement de la structure atomique et des défauts ponctuels. On distingue deux types de structure atomique des surfaces.

- **Structures atomiques à 0° K :**

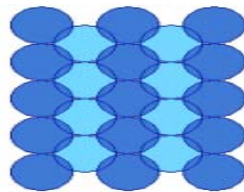
On distingue trois types de surfaces :

- **Surfaces singulières:**

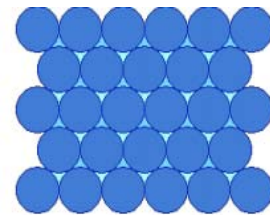
Elles sont planes et seuls les atomes de la première couche n'ont pas leur voisinage normal de premiers voisins. Leur rugosité est faible, les plans {111} et {100} du système CFC sont des surfaces singulières (**Figure 1.1**). Dans le cas des surfaces de plan {110}, deux plans successifs sont concernés par l'absence de premiers voisins, la rugosité est plus importante [17].



Surface (100)



Surface (110)



Surface (111)

Figure 1.1: les surfaces singulières (100), (110), (111) dans la structure CFC

- **Surfaces vicinales :**

Ce type de surface est obtenu en coupant le cristal selon un plan faisant un angle de quelques degrés avec le plan d'une face dense. Elles présentent une succession périodique de terrasses et de marches (**Figure 1.2** et **Figure 1.3**). La densité des marches et des terrasses est fixée par l'angle de coupe. L'orientation des terrasses est identique à celle de la face dense [17].

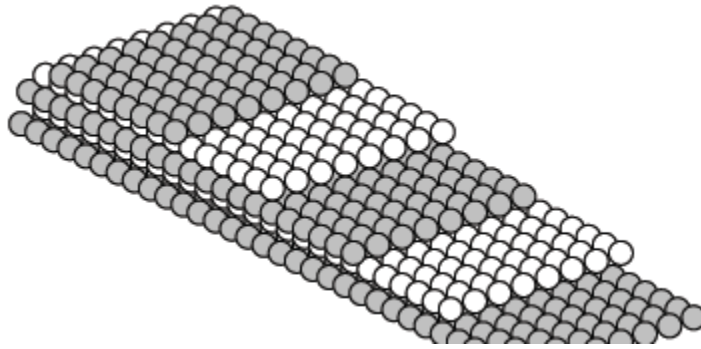


Figure 1.2 : surface vicinale de cuivre [15].

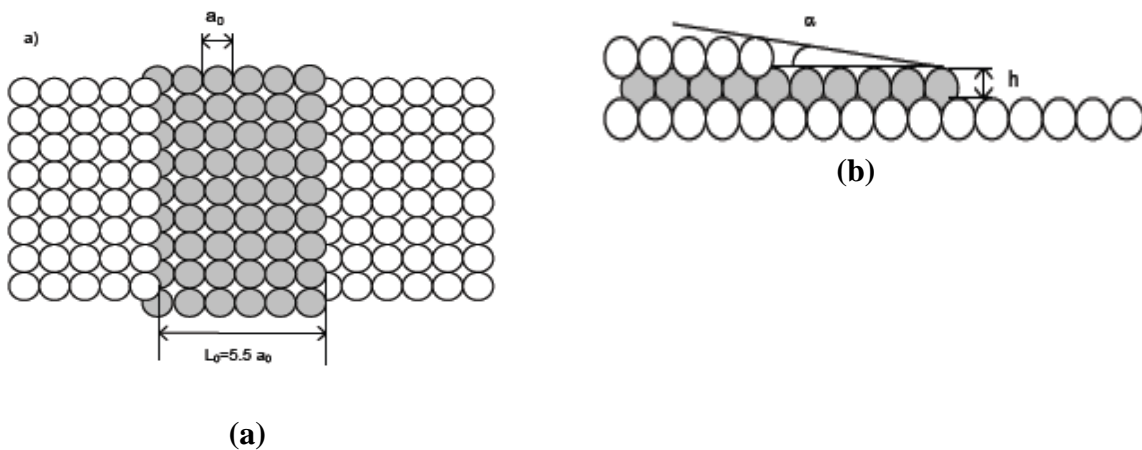


Figure 1.3 : surface vicinale de cuivre (a): vue de dessus, (b): vue de profil [15].

Où, α : angle de coupe.

h : hauteur des marches monoatomiques.

L_0 : largeur des terrasses.

a_0 : le paramètre de maille de surface.

- 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 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 majorité 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 proches [17].

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 correspond à la situation dans laquelle se trouvent les surfaces au zéro absolu. Aux températures supérieures, deux effets viennent modifier cette description :

- **La création de défauts par agitation thermique :** ces défauts sont stabilisés par diminution de l'énergie de la surface associée à l'entropie de configuration, au même titre que dans le volume. Les défauts intéressés 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 (**Figure 1.4**) [17].

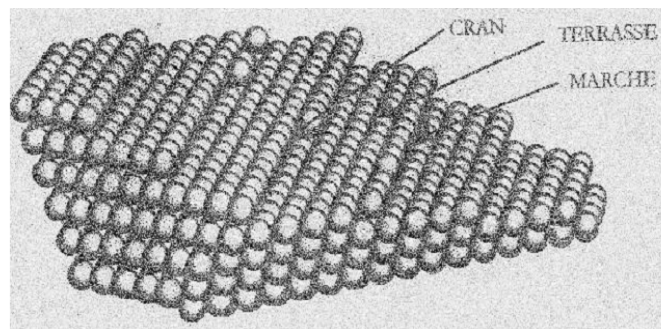


Figure 1.4 : Description schématique d'une surface vicinale.

- **Le facettage :** les surfaces singulières sont celles d'énergie superficielle minimale. Toute surface réelle tendra à évoluer vers la formation de facettes constituées de surface d'indices simples (**Figure 1.5**), donc de moindre énergie superficielle, même au prix d'une augmentation de l'aire A de la surface sous la condition que $\int \gamma dA$ 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 [17].

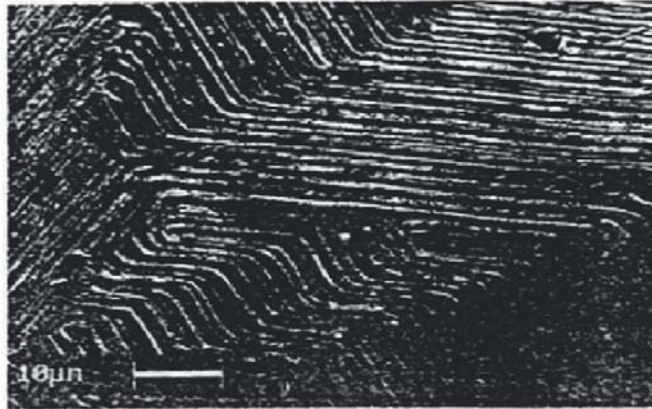


Figure 1.5 : Surface facettée [17].

Les métaux et alliages sont organisés sur la base d'une structure cristalline pour laquelle la répartition des atomes correspond à la répétition d'un motif géométrique constituant la maille du réseau. Cette organisation n'est toutefois représentative que des atomes situés à l'intérieur du matériau et dans un environnement "idéal". Il est évident que le motif cristallin ne peut se répéter à l'infini. Il subit notamment une discontinuité lorsque l'on atteint la surface extérieure du matériau, ou lorsque l'on franchit un joint de grains à l'intérieur du métal. L'énergie d'un atome dépendant du nombre d'atomes qui l'entourent, ces discontinuités vont se traduire par des variations d'énergie soit à la surface, soit aux joints de grains du matériau.

1.3. Energie de surface [25]:

Augmenter la surface d'un corps solide ou liquide d'un incrément $\Delta \Sigma$ revient à déplacer un certain nombre d'atomes du volume vers la surface. Les atomes situés à la surface étant moins liés que ceux se trouvant dans le volume, cette opération se traduit par une augmentation de l'énergie libre ΔG du matériau selon la relation :

$$\Delta G = \gamma_s \Delta \Sigma$$

Où γ_s représente l'énergie par unité de surface du matériau.

Une estimation de l'énergie de surface peut être faite en considérant qu'elle correspond à la différence d'énergie due au nombre de liaisons coupées des atomes de surface par rapport aux atomes du volume.

Dans un métal de structure cubique à faces centrées (CFC), chaque atome du volume possède 12 premiers voisins.

Le nombre de premiers voisins d'un atome situé sur la surface va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure CFC, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices [100], [110], et [111]. Ces trois cas sont schématisés à la **Figure 1.6** ci dessous [25].

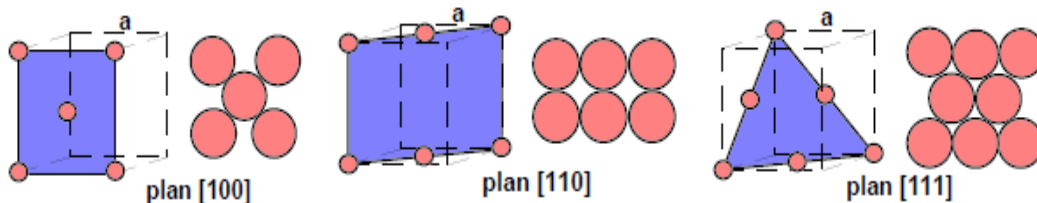


Figure 1.6 : Arrangements possibles des atomes de surface dans le réseau CFC.

Pour une surface [100] le nombre de plus proches voisins d'un atome 6, il est de 8 pour une surface [110], et de 9 pour une surface [111].

Si l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de 500 kJ/mole (énergie de sublimation) et que la taille des atomes est telle que l'on ait une valeur moyenne d'environ 10^{19} atomes/m² (soit $0,17 \cdot 10^{-4}$ mole), on obtient pour l'énergie de surface γ_s :

$$\gamma_s \text{ (J/m}^2\text{)} = (500 \cdot 10^3) (0,17 \cdot 10^{-4}) (12-n)/12$$

Soit pour une surface [111], $n = 9$ et $\gamma_s \approx 2 \text{ J/m}^2$.

D'après la représentation simple de la relation, on voit que suivant l'orientation cristalline de la surface, la valeur de γ_s sera telle que $\gamma_s [111] < \gamma_s [110] < \gamma_s [100]$. Les surfaces d'orientation [111] qui présentent la compacité maximale sont donc les plus stables thermodynamiquement [25].

3. Ségrégation superficielle : modèles

Formalisme thermodynamique de la ségrégation superficielle:

Dans le cas des alliages A_cB_{1-c} , la composition des quelques plans proches de la surface peut différer de la composition moyenne du volume. Ce phénomène, connu sous le nom de ségrégation superficielle (**Figure 2.1**), a fait l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques. Il a été observé une grande variété de comportements suivant les alliages étudiés et les moteurs énergétiques qui pilotent le phénomène. Il est nécessaire de le décrire à l'échelle atomique.

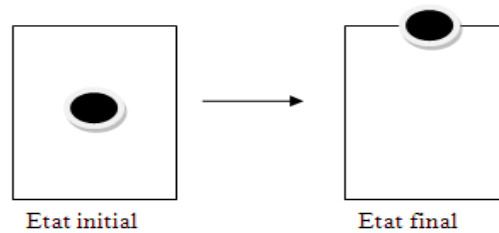


Figure 2.1: Schéma du bilan énergétique pour le calcul de l'énergie de ségrégation. Dans l'état final, l'atome noir est dans le plan de surface [7].

- **Ségrégation d'équilibre - formalisme de Gibbs :**

Le terme de ségrégation d'équilibre dite aussi ségrégation de Gibbs [19], 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.

Le phénomène de ségrégation de surface est décrit par l'équation d'adsorption de Gibbs. Pour le cas d'un alliage binaire A-B l'équation s'écrit par :

$$d\gamma_s = -S^s dT - \Gamma_A d\mu_A - \Gamma_B d\mu_B$$

où :

γ_s : énergie de surface

S^s : entropie de surface

Γ_A et Γ_B : concentrations en surface des composants A et B.

μ_A et μ_B : potentiels chimiques des composants A et B.

Cette équation donne une relation entre la composition en surface, la composition globale, et la température.

D'autres descriptions de la ségrégation superficielle ont été proposées pour se rapprocher de l'expérience. Les résultats de ces tentatives ont été la formulation de modèles statistiques du type Ising dans l'approximation de la solution régulière.

- **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:

- Le transfert préférentiel de composants de l'alliage à travers les interfaces internes, il est induit par évaporation, dissolution ou oxydation préférentielle.
- L'accouplement préférentiel entre les composants de l'alliage et les flux de défauts. Les défauts coulent vers les puits, ou découlent des sources après des changements de température ou pendant l'irradiation par des particules énergiques qui produisent des lacunes et des interstitiels dans tous les cristallites [17].

3.1 Modèle de la solution régulière:

La plupart des travaux de modélisation, en matière condensée et sciences des matériaux, commence par un **modèle énergétique** permettant de représenter la cohésion entre les atomes. Pour des raisons de simplicité, nous considérons un système semi-infini constitué d'une solution à deux composants solides dans lequel la surface plane d'atomes est considérée comme la phase de surface [20,21].

La procédure commune suivie dans les modèles de solution régulière écrit l'énergie libre totale du système et minimise cette énergie libre par rapport aux compositions des deux phases : volume (b pour bulk) et surface (S).

$$X_A^S / X_B^S = X_A^b / X_B^b \exp [-\Delta H_a / K_B T] \dots \dots (1)$$

Lorsque :

X_A^S et X_B^S sont les fractions atomiques d'équilibre des composants A et B en surface.

X_A^b et X_B^b sont les fractions atomiques des composants A et B en volume.

ΔH_a est l'énergie d'adsorption (ou énergie de ségrégation). L'énergie d'adsorption est la force motrice pour le processus de ségrégation. Elle représente la variation d'enthalpie qui se

produit quand un atome de type A situé sur un site du volume est échangé avec un atome de type B situé sur un site de surface.

- **Ségrégation à la surface d'un liquide :**

Defay et McLean [22], ont développé un formalisme pour la ségrégation de surface dans les solutions liquides. Ils ont adopté un modèle de réseau pour l'état liquide et ont calculé l'énergie du système en termes des énergies de liaison des plus proches voisins. L'énergie d'un cristal est calculée comme une somme sur toutes les liaisons des plus proches voisins, avec les énergies ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et ϵ_{AB} pour les paires d'atomes AA, BB ou AB, par convention on attribue des valeurs négatives aux énergies de liaison).

- **Ségrégation aux joints de grains :**

McLean [23], a également utilisé un modèle de solution régulière afin de traiter la ségrégation aux joints de grains dans les alliages dilués. Il postule que l'énergie de déformation associée à un atome de soluté dans une solution solide serait éliminée par l'échange d'un atome de soluté du volume avec un atome de solvant de l'interface. Ainsi, l'énergie d'adsorption est prise égale à la dissipation de l'énergie de déformation élastique dans la matrice :

$$\Delta H_a = -E_{el} = - 24\pi kGr_0r_1 (r_1 - r_0)^2 / 3kr_1 + 4Gr_0 \quad (2)$$

K : compressibilité du soluté.

G : module de cisaillement du solvant.

r_0 et r_1 : rayons appropriés pour le solvant et le soluté.

Le modèle de solution régulière a été développé pour la ségrégation aux joints de grains et a été largement utilisé pour interpréter les résultats expérimentaux dans ce domaine. Il a aussi servi pour l'interprétation des expériences de ségrégation de surface [24]. Cette utilisation du modèle peut être rationalisée, si on suppose que l'énergie de déformation de soluté peut également être entièrement dissipée par l'échange d'un atome de soluté en volume avec un atome de surface du solvant. Bien qu'il soit difficile d'estimer sa validité, cette hypothèse semble être plus réaliste dans le cas de la ségrégation de surface que dans la

ségrégation aux joints de grains, car la contrainte mécanique à la surface devrait être moins grave que dans les interfaces internes.

- **Modèle unifié de la ségrégation :**

Il est clair que tout traitement complet de la composition de la surface d'équilibre des solides doit impliquer la minimisation de l'énergie libre totale du système, qui inclut les contributions des énergies de surface, les interactions dans l'alliage (les deux existent dans les liquides ainsi que dans les solides) et énergie de déformation du soluté (qui n'existe que dans les solides).

- **Les solutions solides réelles:**

La forme de l'équation (1), et en particulier l'apparition d'un terme d'énergie libre dans l'argument de l'exponentielle, est une conséquence directe de l'utilisation d'une approximation de solution régulière, où la seule contribution d'entropie provient d'une distribution aléatoire des atomes dans la solution solide.

3.2 Forces motrices de la ségrégation:

L'énergie de ségrégation est la force motrice de la ségrégation de surface. Elle représente la variation d'énergie qui résulte de l'échange entre un atome de type A du volume et un atome de type B en surface. On calcule l'énergie de ségrégation $\Delta E_i^{seg}(p)$ d'un atome i vers le plan p de surface d'orientation (hkl):

$$\Delta E_{i,seg}(p) = E_i^{tot}(\text{soluté}) - E_b^{tot}(\text{soluté}) \quad (3)$$

Où $E_i^{tot}(\text{soluté})$ est l'énergie totale du système relaxé avec un atome de soluté situé au site i.

$E_b^{tot}(\text{soluté})$ est l'énergie totale du système relaxé avec un atome de soluté situé au site b.

Une valeur de l'énergie de ségrégation est négative 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.

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.

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:

$$\Delta E_{seg} = \Delta E_{chim} + \Delta E_{elas} \quad (4)$$

Le terme de l'énergie de déformation élastique ΔE_{elas} est estimé par la relation (2)

Dans le modèle de Defay ΔE_{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.

$$\Delta E_{\text{chim}} = \Delta e_i^{\text{xcOH}} + \Delta E_i^{\text{alliage}} \quad (5)$$

D'où la décomposition en trois termes :

$$\Delta E_{\text{seg}} = \Delta e_i^{\text{xcOH}} + \Delta E_i^{\text{alliage}} + \Delta E_i^{\text{taille}} \quad (6)$$

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

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

$$\Delta e_i^{\text{xcOH}} [M(I)] = e_i^{\text{xcOH}} (I) - e_i^{\text{xcOH}} (M) \quad (7)$$

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

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

$$\Delta H_{P,R}^{\text{alliage}} = V_R (Z_R^{\text{tot}} - \sum_{p'=-q}^{p'+q} Z_R^{p,p'}) \quad (8)$$

Où Z_R^{tot} est le nombre de R -ièmes voisins en volume alors que $Z_R^{p,p'}$ est le nombre de R -ièmes voisins entre les plans p et $p+p'$ sont les interactions de paire effectives d'alliage entre R -ièmes voisins. L'indice q unit le nombre de plans qu'il faut considérer ($2q+1$ dans le volume), compte tenu de la portée de V_R . Comme les interactions de paire effectives peuvent varier pour les plans proches de l'interface, nous devons les distinguer de celles du volume et nous les écrivons $Z_R^{p,p'}$.

$$V_R = \frac{1}{2} (V_R^{AA} + V_R^{BB} - 2 V_R^{AB}) \quad (9)$$

V_R est calculé dans la matrice par :

$$V_R = \Delta H_R / 2 \quad (10)$$

ΔH_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.

Le principe du calcul des interactions de paire 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 troisièmes voisins (état final). Les contributions des trois configurations sont V_1 , V_2 et V_3 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) : $\Delta E^{\text{alliage}} = 3 V_1 + 3V_2$

4. Potentiels

Qu'est-ce qu'une simulation numérique?

La simulation numérique consiste à reproduire par le calcul le fonctionnement d'un système préalablement décrit par un ensemble de modèles. Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques et des informations spécifiques. Les principales étapes de la réalisation d'une étude par simulation numérique sont communes à de nombreux secteurs de la recherche.

La simulation sur ordinateur est un moyen permettant de contourner certaines difficultés de l'approche théorique. Il est 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 sciences des matériaux une simulation nécessite toujours le choix d'un potentiel d'interaction atomique.

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:

- 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.

4.1 Potentiels semi empiriques:

Les approches dites "atomistiques" considèrent les atomes comme des sphères et modélisent leurs interactions selon diverses approximations, en utilisant des paramètres ajustables. Ainsi l'énergie potentielle totale d'un ensemble d'atomes ou de molécules peut s'écrire :

$$E_p = \sum_i V_i^e(r_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i=j} V_2^{ij}(r_i+r_j) + \frac{1}{3} \sum_i \sum_{i=j} \sum_{i \neq j} V_3^{ijk}(r_i+r_j+r_k) \dots \dots \dots (11)$$

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.

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 du calcul. L'expression des potentiels V_2 et V_3 dépend du matériau étudié et de la méthode utilisée pour les déterminer.

On définit les "voisins" comme les atomes situés à l'intérieur d'une sphère dont le rayon caractérise le "rayon de coupure" du potentiel, c'est-à-dire la portée des interactions. La modélisation va consister à déterminer une forme analytique et des paramètres ajustables pour décrire les interactions de chaque site avec ses voisins.

4.1.1 Réseau rigide et relaxation atomique:

On peut distinguer deux types d'approches selon que l'on considère un réseau rigide ou bien les relaxations atomiques du réseau (déplacements des atomes par rapport au cristal initial).

Sur réseau rigide, nous nous intéresserons au modèle de type Ising, faisant intervenir des **interactions de paires effectives**. L'autre approche consiste à élaborer des **potentiels interatomiques de paires** ou à **N-corps** qui prennent en compte les relaxations des positions

atomiques du système. L'énergie potentielle due à l'interaction entre les particules est évaluée uniquement grâce à la fonction V_2 (eq. 11) 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.

4.1.2 Forces d'interaction:

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 [17]:
 - **Les forces électroniques :** (attractives ou répulsives) due 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.

4.1.3 Construction d'un potentiel:

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.
- La deuxième 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 en dynamique moléculaire.

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

4.1.4. Potentiels de paires:

Les potentiels de paires sont adaptés pour les particules dont les interactions dominantes sont dues aux forces de Van der Waals. Ces 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 [17].

Les algorithmes en dynamique moléculaires sont fractionnés en deux larges classes ceux pour les corps souples, 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 [17].

- **Potentiel de sphères dures: (Figure 4.1)**

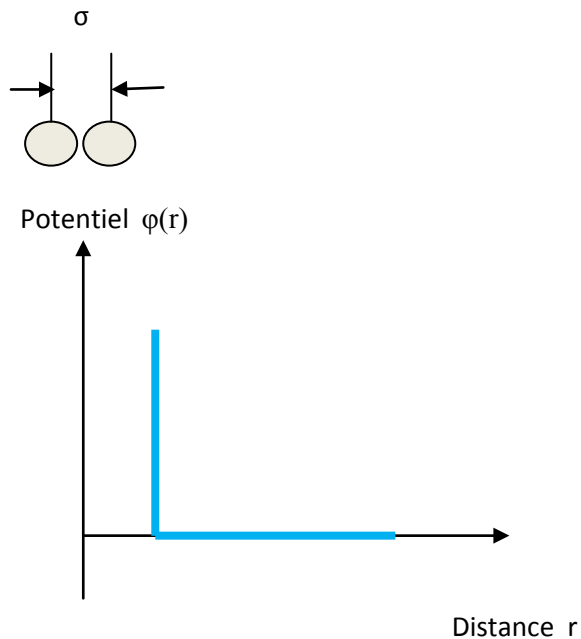


Figure 4.1: Potentiel du type « sphères dures »

Le potentiel de sphères dures a été le premier potentiel utilisé en dynamique moléculaire, il modélise le cas de collisions instantanées. Même s'il ne fournit aucune information sur l'énergie du système puisque il ne modélise pas les liaisons, ce potentiel est utilisé pour étudier l'empilement dans les systèmes colloïdaux. Pour les corps durs la discontinuité dans la force se prolonge au potentiel intermoléculaire; en particulier, les sphères dures de diamètre σ agissent l'une sur l'autre par un'énergie potentielle $\phi(r)$ avec une fonction de la forme:

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

Les particules sont considérées comme des balles indéformables de rayon σ . 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 les résultats qualitatifs.

- **potentiel de sphères molles: (Figure 4.2)**

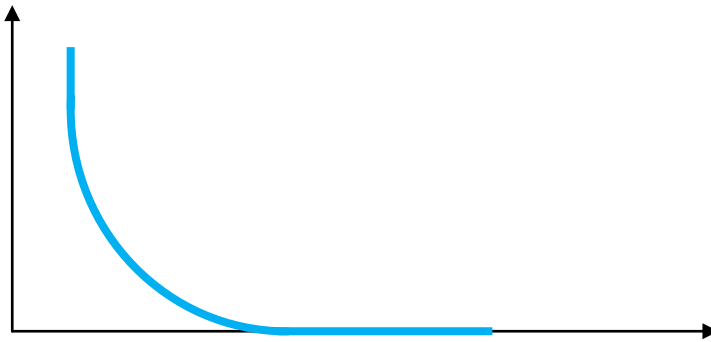


Figure 4.2: Potentiel du type sphères molles

L'énergie potentielle est :

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

ε : 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 [17].

- **Puits carré de potentiel: (Figure 4.3)**

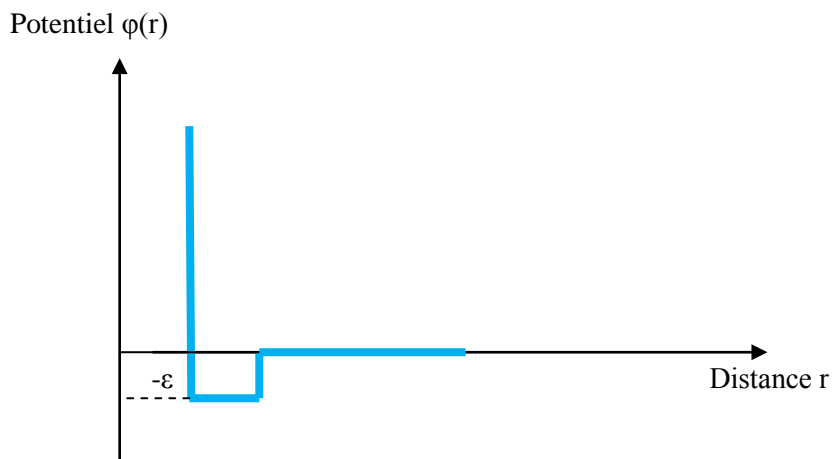


Figure 4.3: Potentiel du type Square Wells

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

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

- **Potentiel de Lennard-Jones: (Figure 4.4)**

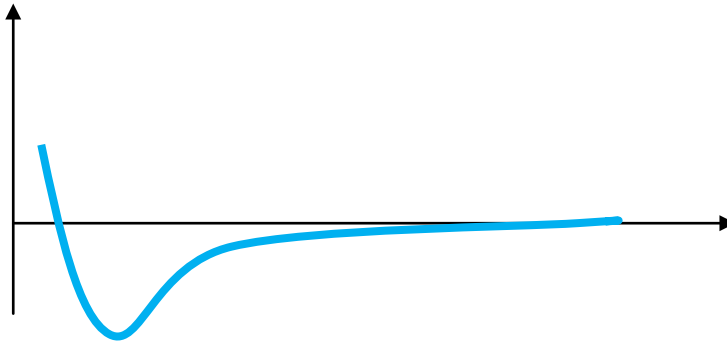


Figure 4.4: Potentiels de paire de type Lennard-Jones pour l'argon

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

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

Où:

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:

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

Le potentiel de Lennard-Jones le plus connu et, certainement, le plus utilisé parmi les potentiels de paires, est celui pour lequel $n_1 = 6$ et $n_2 = 12$:

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

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

Variables sans dimensions :

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

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

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

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

$$F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Force}$$

Le potentiel a été étendu continument vers zéro à mi-distance entre l'intervalle des huitièmes et neuvièmes voisins. Il reproduit raisonnablement le rapport « c/a », les constantes élastiques, l'énergie de formation des lacunes et les fréquences des phonons. Il a été prouvé que le changement de l'intervalle pour la mise à zéro donne une possibilité de reproduire de fortes ou de faibles énergies de fautes d'empilement. Le potentiel a été utilisé avec succès pour étudier les dislocations dans le cristal et dans les joints de grains [17].

- **Le potentiel de Morse:**

Le potentiel de Morse est équivalent au potentiel de Lennard-Jones mais avec des exponentielles. Il est physiquement plus approprié mais le calcul d'une exponentielle est plus coûteux en termes de calcul. Ce potentiel est largement utilisé pour modéliser les molécules diatomiques avec des liaisons covalentes [16].

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left(\exp^{-2\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} - 2 \exp^{-\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} \right)$$

Les potentiels de paires de type Lennard-Jones ou Morse donnent une bonne description des interactions dans des systèmes tels que les gaz rares et le C⁶⁰ solide où la structure électronique d'un atome ou d'une molécule n'est pas perturbée par l'environnement de coordination locale de cet atome ou de cette molécule [16].

Dans les métaux notamment, l'environnement local affecte significativement les liaisons entre atomes. De ce fait, les potentiels de paires ne peuvent pas donner une

description précise des interactions du système. Les potentiels de paires échouent à prédire la violation de Cauchy pour les solides cubiques. Ils n'arrivent pas non plus à prévoir la relaxation interne des couches externes des atomes d'une surface métallique.

Ces lacunes des potentiels de paires ont amené au développement de potentiels pour les métaux où l'environnement local d'un atome est incorporé dans le potentiel par le biais d'effets multi-corps pour produire une plus fidèle description des interactions interatomiques.

Il existe deux principales approches pour introduire un caractère multi-corps dans le schéma de liaison [16]. On peut:

- soit utiliser une description explicite des termes de plus grand ordre dans le développement en séries de l'énergie du potentiel.
- soit introduire le caractère multi-corps à travers une dépendance à la densité électronique locale.

4.1.5 Potentiels à N corps ajoutés à un potentiel de paires :

Les semi-conducteurs (Si et Ge en particulier), de par leur intérêt industriel, ont fait l'objet de nombreuses simulations en dynamique moléculaire, nécessitent l'utilisation de potentiels d'interaction. Ces matériaux sont particuliers car ils cristallisent 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) [17].

- **Potentiel de Stillinger-Weber:**

Le potentiel de Stillinger-Weber est celui des premières tentatives pour modéliser un semi-conducteur avec un modèle classique [16].

$$\Phi_{ijk} = g(r_{ij}) g(r_{ik}) \left[\cos\theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right]^2$$

Ce potentiel donne une description assez réaliste du silicium cristallin.

- **Potentiel d’Axilrod-Teller [16] :**

Le potentiel d’Axilrod-Teller est une interaction à trois corps usuellement utilisé en conjonction du potentiel de Lennard-Jones.

$$\phi_{ijk} = Z \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right]$$

Il est employé pour améliorer la précision des calculs faits pour des clusters de type Van der Waals tels que ceux formés par les gaz rares.

4.1.6 Potentiels semi-empiriques à N-corps du type EAM:

Les potentiels de type Embedded Atom Method (EAM) reproduisent assez bien les propriétés des métaux CFC, et en particulier des métaux non-magnétiques. Dans le formalisme EAM, l’énergie potentielle d’un système constitué d’une seule espèce chimique a la forme [14] :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}) + \sum_i F(\sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}))$$

Avec r_{ij} la distance entre atomes. Le premier terme, $\Phi(r_{ij})$, appelé potentiel de paire, est une interaction répulsive, il s’agit de l’interaction coulombienne entre noyaux atomiques, écrantée par leur environnement électronique.

Dans le second terme, la fonctionnelle F , dite fonctionnelle d’immersion (embeded en anglais), décrit la variation de l’énergie de l’atome individuel lorsqu’il se déplace dans le nuage électronique de densité locale $\rho = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij})$. Ce terme d’immersion de l’atome dans le matériau modélise donc les interactions attractives à N -corps.

Les trois fonctions Φ , ρ et F , sont ajustés pour que le potentiel reproduise correctement les propriétés mécaniques du matériau, comme les modules élastiques ou de cisaillement, obtenues le plus souvent par calcul ab-initio. Le fait de posséder un terme à N -corps rend les potentiels EAM beaucoup plus adaptés aux métaux et transférables mieux qu’un simple modèle à 2-corps de type Lennard-Jones.

Les potentiels EAM publiés dans la littérature ne reproduisaient pas le changement de signe de l'énergie de mélange [7], car ils étaient ajustés sur les mesures d'enthalpie de mélange de l'alliage désordonné à haute température de Dench [18].

4.1.7 Potentiels semi-empiriques à N-corps du type Finnis Sinclair:

Finnis et Sinclair [16], ont développé un potentiel empirique à courte portée pour étudier les métaux et leurs alliages. L'expression de l'énergie potentielle d'un atome due à son interaction avec les autres atomes est donnée par [17] :

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

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

Le potentiel nécessite alors la connaissance de trois fonctions φ , F et f .

E_p^i est l'énergie totale, $\varphi(r_{ij})$ est le potentiel de paire, et $F(\rho_i)$ est la fonction d'inclusion « embedding function » de l'atome i dans la densité électronique ρ_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.

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 grains et des dislocations intergranulaires.

Jusqu'à présent, les problèmes d'ordre chimique ont été abordés selon deux types d'approches :

- directement par extension, aux alliages, des potentiels semi-empiriques dérivés pour les métaux purs. Cela est raisonnable pour des systèmes dont le désordre non diagonal (différence de largeur des bandes « d » entre les deux éléments) est nettement supérieur au désordre diagonal (écart entre les niveaux atomiques).

- dans le cas contraire (ce qui correspond à la majorité des systèmes) à l'aide d'un modèle de type Ising (Tight Binding Ising Model) sur réseau rigide. Cette méthode présente l'avantage de résoudre la configuration chimique du système à partir de la structure électronique de ses composants et donc permet une étude systématique de l'ensemble des systèmes.

Ce modèle a permis de rendre compte des effets d'ordre et de ségrégation à la surface des alliages en distinguant deux forces motrices:

- **Effet d'alliage sous forme d'interactions de paires V_{ij} [8] :**

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

Il est directement relié au diagramme de phase du système, il prévoit :

- **la tendance à l'ordre** - formation de composés ordonnés pour $V_{ij} > 0$,
 - **la séparation des phases** ou démixtion pour $V_{ij} < 0$. Tel que :
- **Effet de site :** il reproduit la différence d'énergie entre les deux éléments, lorsqu'on compare un site de surface (ou tout autre site dont le nombre de liaisons est modifié) par rapport à un site de volume (différence des énergies de surface entre les deux éléments). **Ce terme prédit la ségrégation superficielle de l'élément qui présente la plus faible énergie de surface.**
 - **Effet de taille :** Aux deux effets précédents il convient de rajouter un effet lié à la différence de taille entre les deux éléments : différence des tailles atomiques du solvant et du soluté. Cet effet est discriminant pour la ségrégation superficielle et interfaciale.

Contrairement aux modèles purement élastiques qui prédisent la ségrégation de l'impureté quelle que soit sa taille, un modèle basé sur un potentiel interatomique réaliste présente une asymétrie en tension/compression conduisant à la ségrégation de l'impureté uniquement si celle-ci est plus "grosse", du moins pour les surfaces compactes.

De tels développements se justifient dans le but d'obtenir une description en interactions de paires effectives suffisamment réaliste (captant l'essentiel de la physique et de

la chimie du système) pour décrire des phénomènes complexes sur des échelles de taille et de temps inaccessibles aux approches « ab initio ». Néanmoins, on ne peut pas toujours se passer de calculs "exacts" de structure électronique pour reproduire certaines propriétés structurales dont l'origine est issue de la structure électronique.

4.1.8 Potentiels adaptés aux métaux de transition :

Pour les métaux de transition, sachant que les effets à N-corps ne sont pas négligeables, il faut recourir à des **potentiels à N-corps** (many body) qui ont été largement développés en **théorie des Liaisons Fortes** [8]. Il a été montré que l'essentiel de la cohésion des systèmes métalliques est bien reproduit par la largeur de bande de la densité d'états (évolution parabolique du volume atomique, de l'énergie de cohésion ou encore des constantes élastiques en fonction du remplissage le long des séries de transition). Ces travaux ont abouti à un type de potentiel en Liaisons Fortes. Dans ce potentiel, la dépendance **en racine carrée** du nombre de coordination de chaque atome pour **le terme attractif** lui confère son caractère à **N-corps** [8].

4.2 Méthodes « ab initio »:

Les méthodes ab-initio permettent de déterminer la structure électronique d'une assemblée d'atomes ainsi que son énergie totale. Par opposition aux méthodes dites empiriques, et semi empiriques elles ne nécessitent aucun type d'ajustement pour décrire l'énergie d'interaction entre les atomes considérés et ne tiennent compte que de la nature de ces atomes. Ces méthodes ne sont pas pour autant rigoureusement exactes, puisqu'elles reposent sur un certain nombre d'approximations. Il ya deux grandes familles de méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger: la méthode de Hartree-Fock, et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10].

Logiciels de simulation ab initio : ABINIT, VASP, SIESTA, WIEN2K

- **ABINIT :**

Abinit est un programme développé par l'Université Catholique de Louvain, en Belgique. C'est un programme de simulation fondé sur la DFT. Il est très utilisé en physique du solide puisqu'il permet de simuler des mailles d'atomes, et de prévoir les effets de perturbations sur celles-ci (comme lorsqu'on éloigne progressivement deux atomes).

Il est aussi très utilisé pour obtenir les structures de bande d'une maille (pour des mailles cristallines de carbone, silicium, carbure de silicium, germanium et fluorure de lithium).

Abinit utilise un fichier d'entrée, « atome.in » et un fichier « atome.files ». Dans « atome.files » sont référencés les fichiers d'entrées, de sorties, ainsi que le pseudo-potentiel utilisé. Abinit va lire ce fichier pour savoir quelle entrée utiliser, où écrire en sortie, et quel pseudo-potentiel sont à utiliser [9].

- **VASP:**

Le code Vienna ab-initio package (VASP) a été utilisé pour effectuer les calculs de structure électronique dans le cadre de la DFT. Il offre une bonne stabilité, précision et efficacité pour les simulations numériques ab-initio, et pour ces raisons, c'est devenu un code largement utilisé par la communauté [6]. Pour :

- Décrire les interactions électrons-noyaux VASP utilise une base d'ondes planes et des pseudo-potentiels ultra doux.
- La plupart des calculs contenant des auto-interstitiels, on utilise la GGA comme approximation du terme d'échange et corrélation.
- Les calculs contenant des lacunes la LDA, et censée être plus précise à cause d'une compensation d'erreurs dans la modélisation des surfaces métalliques [6].

- **SIESTA :**

Le code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est fondé sur la DFT, et peut utiliser les deux fonctionnelles, la densité locale LDA et les gradients généralisés GGA, incluant la polarisation de spin, colinéaire et non-colinéaire.

Les électrons de cœur sont remplacés par un pseudo potentiel à norme-conservée, factorisé dans la forme non-local de Klienman-Bylander avec la possibilité d'inclure les effets relativistes scalaires, et les corrections non-linéaires des états de cœur partiels. Le problème d'une seule particule est résolu avec SIESTA en utilisant la combinaison linéaire des orbitales atomiques [12].

SIESTA utilise un ensemble de base en confinant les orbitales atomiques pour construire l'ensemble de base à l'intérieur d'un rayon de coupure fini.

Ce logiciel calcule les forces sur les atomes et le tenseur des contraintes à partir du théorème de Hellmann-Feynman, et peut être utilisé pour la relaxation de structures ou la simulation de dynamique moléculaire [12].

- **WIEN2K:**

Le logiciel Wien2k permet de calculer les fonctions d'onde de Kohn et Sham dans tout l'espace de façon très précise. Ce logiciel permet la résolution des équations de Kohn et Sham dans un cristal périodique [11].

Le calcul de la structure électronique avec Wien2k se fait en deux étapes distinctes :

- **Une étape d'initialisation:** Après avoir écrit dans un fichier les paramètres qui décrivent la structure atomique du cristal, cette étape fait intervenir plusieurs programmes qui créent les fichiers inputs qui seront nécessaires au calcul. Le logiciel génère également la densité électronique du cristal qui sera utilisée comme point de départ du calcul. Cette densité correspond à la simple addition des densités électroniques que l'on obtiendrait pour les atomes du cristal si ces atomes étaient isolés [11].
- **Une étape de calcul auto-cohérent:** Chaque itération du cycle auto-cohérent débute par le calcul des fonctions d'onde de spin majoritaire et minoritaire solutions de l'équation de Kohn et Sham avec le potentiel de Kohn et Sham [11].

4. 3. Autres techniques de simulation:

La dynamique moléculaire et la simulation Monte Carlo sont fondées sur des principes différents: la première est une méthode déterministe (elle décrit la trajectoire réelle des particules en intégrant les équations du mouvement de la mécanique de Newton) alors que la seconde est une méthode stochastique (elle décrit l'évolution du système de manière aléatoire). Elles conduisent pourtant théoriquement aux mêmes résultats. Cependant, une de ces méthodes est généralement mieux adaptée que l'autre à l'étude d'un problème particulier.

- **Monté Carlo:**

La simulation Monte Carlo permet de travailler naturellement dans l'ensemble grand canonique réduit (ou pseudo-grand canonique) dont la principale caractéristique est de pouvoir modifier la composition d'un alliage en jouant sur la différence de potentiel chimique entre les deux constituants.

- **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.

Nous utiliserons cependant la dynamique moléculaire d'une façon un peu particulière dans le but de minimiser l'énergie interne du système à $T=0K$ dans une configuration donnée, technique dénommée dynamique moléculaire trempée.

Les simulations par dynamique moléculaire sont très efficaces pour étudier le comportement en température d'un matériau. De plus, on peut prendre en compte sans hypothèse supplémentaire les effets anharmoniques et les effets collectifs. La dynamique moléculaire permet d'avoir accès aussi bien à l'évolution temporelle d'un système, qu'à la mesure de ses grandeurs thermodynamiques.

5. Approches Ab-initio

5.1 Approches "ab initio" :

La simulation numérique à l'échelle atomique permet d'évaluer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Les trois principales méthodes sont la dynamique moléculaire, la simulation Monte Carlo et les approches ab-initio. Ces méthodes, parfois lourdes à mettre en œuvre et relativement coûteuses en temps de calcul, ont l'avantage de conduire à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système (nature et propriétés des particules, modèle énergétique).

Le terme ab-initio est un terme latin, ce nom est utilisé pour montrer que le calcul des propriétés est dérivé directement des principes théoriques sans la prise en compte de données expérimentales. Il y a un certain nombre de techniques qui permettent de déterminer la structure électronique d'un ensemble d'atomes. Ces techniques couvrent un domaine d'application croissant en sciences des matériaux du fait de l'amélioration constante des puissances de calculs et des développements théoriques.

Les méthodes ab-initio permettent en principe de donner une estimation de quantités physiques mesurables, comparables à l'expérience, en prenant en compte l'ensemble des variables du système en termes de fonctions d'onde électronique et positions des noyaux atomiques. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles donnent un calcul le plus exact possible de l'énergie d'un système constitué de plusieurs atomes à partir de la structure électronique de chaque élément constitutif en résolvant l'équation de Schrödinger. Il existe néanmoins différentes approches faisant appel à différentes approximations.

Les méthodes les plus exactes, telles que le Monte Carlo quantique (résolution stochastique (aléatoire) de l'équation de Schrödinger) ou bien les méthodes post-**Hartree-Fock** (avec une correction de l'approximation de champ moyen pour traiter les corrélations électroniques comme par exemple la méthode de l'Interaction de Configuration - Configuration Interaction - CI - en anglais) sont limitées à un très faible nombre d'atomes inéquivalents (une dizaine d'atomes). Pour cette raison elles sont beaucoup moins utilisées que les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT** - traitant la densité électronique plutôt que la fonction d'onde), qui a valu le prix Nobel de chimie à

Walter Kohn en 1998, et qui permettent de traiter quelques dizaines à quelques centaines d'atomes tout en restant dans les limites de la précision des méthodes de type **Hartree-Fock** [8].

L'équation de Schrödinger pour un système de N électrons (ou fermions, si on tient compte des spins des électrons) se déplaçant dans le champ électrostatique créé par M noyaux atomiques s'écrit [8] :

$$H \Psi = E \Psi$$

Où H est l'opérateur Hamiltonien, E, l'énergie et, la fonction d'onde $\Omega (r_1, \dots, r_N, R_1, \dots, R_M)$ dépendant à la fois de la position r_i des électrons et R_i des noyaux [8].

L'approximation de Born-Oppenheimer (ou adiabatique) consiste à séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux, sachant que la masse des électrons est de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle des noyaux. Ainsi, les électrons dans leur état fondamental suivent les mouvements des noyaux de sorte que Ω peut s'écrire sous la forme [8] :

$$\Omega = \Phi (R_1, \dots, R_M) \Psi (r_1, \dots, r_N)$$

Et la fonction d'onde des électrons s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger dans le champ fixe des noyaux :

$$H_e \Psi(r) = E_e \Psi(r)$$

Où l'Hamiltonien des électrons H_e est la somme de trois contributions (exprimées en unités atomiques)

$$H_e = T + V + U$$

Où T : énergie cinétique.

V : interaction des électrons dans le potentiel $v(r)$ des noyaux.

U : interaction coulombienne des électrons entre eux.

Ce dernier terme introduit un couplage entre les N électrons du système, ce qui conduit à un système d'équations complexe impossible à résoudre de façon générale.

On dispose de deux types d'approximations, les méthodes de type Hartree-Fock ou de type fonctionnelle de la densité [8].

5.2 Méthode de Hartree-Fock (HF) :

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde Ψ est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater. On suppose les positions des noyaux fixes, Le déterminant est **formé de produits antisymétriques de fonctions d'ondes spin-orbitales à un électron ψ_i** . Cette méthode ramène ainsi un problème de N électrons en interactions (fonction d'onde multi-électronique $\Psi(\mathbf{r}_i)$) à un système de N équations à un électron (ψ_i) couplées, appelées équations de Hartree-Fock [8].

L'opérateur de Hartree-Fock appliqué à chaque fonction d'onde spin-orbitale contient un terme d'énergie cinétique, un terme d'énergie potentielle électrostatique entre l'électron et les noyaux et un terme de corrélation coulombienne (interaction entre l'électron et le champ moyen des autres électrons du système) **corrigé d'un terme d'échange dû à l'antisymétrie** (principe d'exclusion de Pauli pour deux spins de même orientation : "trou d'échange" mais abaissement de la répulsion de Coulomb pour deux spins opposés). Cependant, ce traitement moyen de **l'interaction d'échange et corrélations** ne permet pas de prendre en compte de manière satisfaisante les effets de corrélations électroniques qui sont mieux traités dans les approches post-Hartree-Fock (Configuration Interaction, Coupled-Cluster,...etc.).

La méthode de Hartree-Fock est une approximation en champ moyen à particules indépendantes.

La méthode de résolution la plus utilisée est la méthode du champ auto-cohérent (Self Consistent Field - SCF). Il s'agit d'une méthode itérative où l'opérateur de Hartree-Fock est mis à jour à chaque itération avec les spin-orbitales calculées à l'itération précédente. Le calcul est arrêté lorsqu'une convergence satisfaisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, .. etc.) est obtenue. Il faut souligner que la taille du problème numérique augmente rapidement avec la taille du système étudié (nombre d'électrons), ce qui explique pourquoi les physiciens et aussi les chimistes se sont tournés vers les méthodes de la fonctionnelle de la densité qui ne considèrent plus les fonctions d'onde électronique mais la densité électronique comme variable du problème.

5.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT):

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on tient compte du spin) avec pour variable la densité électronique $n(r)$ à partir du théorème remarquable de Hohenberg et Kohn en 1964 [8].

L'énergie d'un gaz inhomogène d'électrons en interaction dans un potentiel externe $v(r)$ est une fonctionnelle $F [n(r)]$ de leur densité $n(r)$, indépendante de $v(r)$, telle que l'énergie E_g de l'état fondamental est donnée par :

$$E_g = \min \{ \int v(r)n(r)dr + F [n(r)] \}$$

Ceci exprime le principe variationnel selon lequel E_g représente l'énergie de l'état fondamental lorsque la variable $n(r)$ converge vers la valeur correcte de la densité électronique du système [8].

L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables comme par exemple l'énergie.

Cependant, il n'existe pas de formulation directe de la fonctionnelle $F [n(r)]$ pour représenter l'énergie cinétique T et la répulsion coulombienne U en fonction de $n(r)$ [8].

On peut néanmoins écrire la fonctionnelle d'échange et corrélation sous certaines hypothèses : par exemple un gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$. Cette forme est celle connue sous le nom d'approximation de la densité locale (*LDA*) et est justifiée lorsque la densité varie faiblement.

Il existe d'autres fonctionnelles comme la *GGA* pour Generalized Gradient Approximation dont l'idée est d'étendre la densité locale par l'intermédiaire de ses gradients [8].

$$E_{xc} [n(r)] = \int n(r) e_{xc} (n(r))dr$$

Où e_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation par électron du gaz homogène d'électrons de densité $n(r)$. Kohn et Sham [8] dissocient l'énergie cinétique T des électrons en interaction:

- une partie correspondant à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons libres soumis à un potentiel. Ce potentiel, dit de Kohn et Sham, V_{KS} , est choisi de

sorte que les électrons libres aient la même densité à l'état fondamental que les électrons en interaction.

- Le reste, correspondant à la partie corrélation de l'énergie cinétique, Cette dernière partie est dans la suite des écritures intégrée à Exc.

Si, par définition, ces méthodes n'ont **aucun paramètre ajustable**, il n'en reste pas moins qu'elles sont fondées sur certaines approximations (notamment concernant la fonction d'échange et corrélation) et qu'elles nécessitent également des paramètres de calcul propres à la résolution numérique des équations de Kohn-Sham (choix de la base, coupure en énergie qui résulte de la coupure dans la base, maillage en points k, taille de la super-cellule ...). C'est pour cela qu'il faut toujours être prudent sur l'interprétation des résultats ab initio qui peuvent dépendre de ces conditions de calcul. Comme dans les calculs semi-empiriques, on peut souvent faire confiance à des valeurs relatives obtenues par différence entre deux calculs pour un système dans des conditions équivalentes (ce qui permet de soustraire d'éventuelles erreurs systématiques) [8].

Par ailleurs, on sait qu'un certain nombre de propriétés électroniques ne sont pas bien caractérisées par la DFT dans ses approximations LDA (Approximation de la Densité Locale) et GGA (Approximation du Gradient Généralisé):

- LDA: en général, la LDA fonctionne bien pour les propriétés structurales, c.à.d. qu'elle permet de déterminer correctement les variations d'énergie avec la structure cristalline bien qu'elle surestime l'énergie de cohésion. Comme par exemple le gap du Si ou celui des oxydes de métaux de transition (qui ont un comportement métallique par sous-estimation du gap en L(S) DA – pour Local (Spin) Density Approximation [8].
- GGA : pour améliorer certains nombres de problèmes de la (LDA), pour certaines applications, il faut introduire des termes en gradient dans l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation, c.à.d. en tenant compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Cette amélioration est connue sous le nom d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [8].

Il existe des développements qui vont au-delà de la DFT pour décrire les états excités ou bien les systèmes fortement corrélés avec de meilleurs résultats.

Il s'agit des méthodes GW pour Green function and dynamical screen interaction W ou bien la DFT dépendant du temps TDDFT, pour calculer les états excités et notamment les spectres de photoémission, absorption, etc... Directement comparables aux résultats expérimentaux [8].

6. Surfaces des matériaux de structure CFC étudiées

6.1 Structure des surfaces CFC :

Les propriétés des matériaux sont définies par l'arrangement atomique, la microstructure et la nature des liaisons chimiques. L'étude des relations entre ces 3 paramètres constitue la sciences des matériaux.

Généralement, 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 celui d'un site de volume.

L'orientation du plan cristallographiques (hkl) selon lequel la séparation a été effectuée définit l'orientation de la surface et sa densité. Pour une structure CFC, plus les indices h, k ou l sont grands, moins le plan de surface est dense [17].

6.2 Surfaces étudiées :

Dans cette étude, nous nous intéressons à trois orientations de surfaces: (100), (110) et (111) ces surfaces libres de faibles indices de Miller sont représentées sur la **Figure 6.1**.

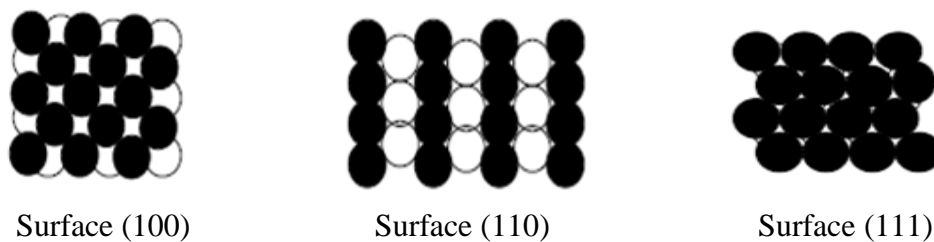


Figure 6.1: Surfaces libres de faibles indices de Miller.

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, les densités des surfaces (100), (110) et (111) sont dans l'ordre : $2/a^2$, $\sqrt{2}/a^2$, $\sqrt{3}/2a^2$.

Pour la structure CFC les plans les plus denses sont les plans {111} ils sont équidistants de $d(111) = \frac{a\sqrt{3}}{3} a^2$

La surface (100) est une surface relativement dense (**Figure 6.2**).

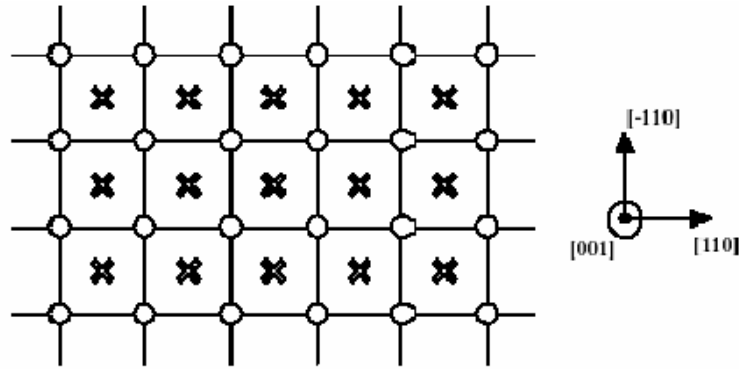


Figure 6.2 : Projection de la surface (100). Le plan de surface est représenté par des cercles et le premier plan sous-jacent par des croix.

6.3 Construction d'une surface:

En vue d'effectuer des calculs sur les surfaces, il faut construire les boîtes de simulation qui permettent de les modéliser. Le principe général pour construire une surface (hkl) dans un cristal cubique consiste à créer un monocristal en empilant des 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 la boîte de simulation. 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 [17].

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

6.4 Structure non relaxée :

On construit une configuration initiale qui est un plan (110) dans le plan (xy) d'un réseau de structure cubique à faces centrées [17].

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 $[100]$ et $[\bar{1}10]$ avec l'origine des coordonnées au centre de la figure (Figure 6.3) [17].

Par la même méthode nous avons construit et représenté les structures non relaxées des surfaces (100) sur la Figure 6.4 et (111) sur la **Figure 6.5**.

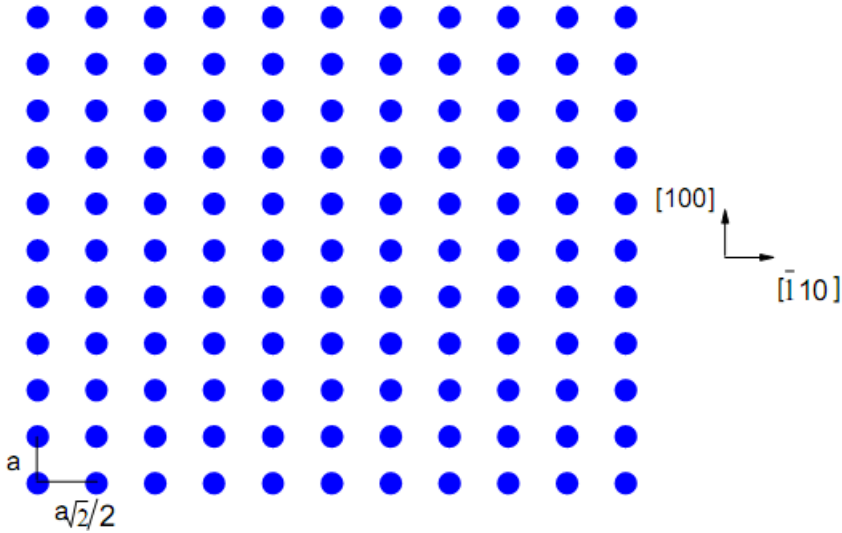


Figure 6.3: Structure non relaxée de la surface (110) .

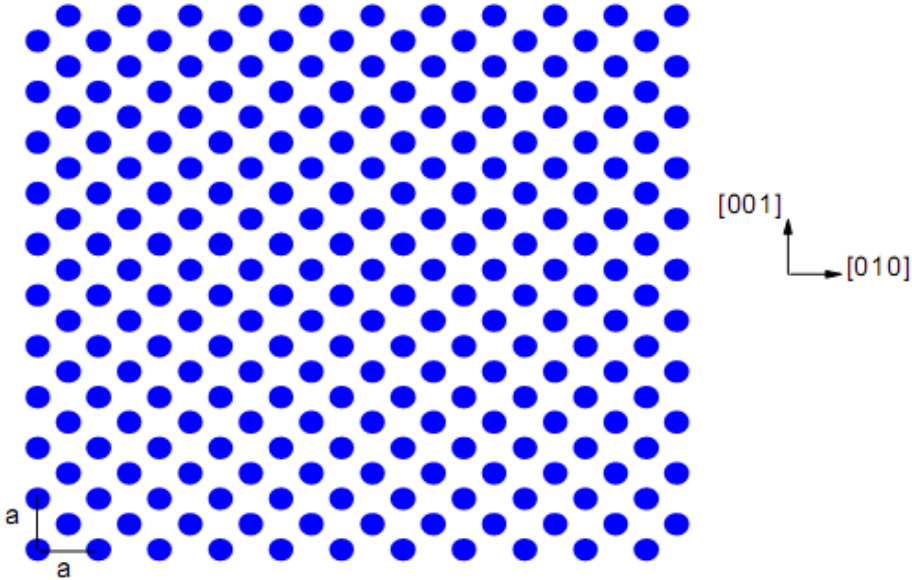


Figure 6.4: Structure non relaxée de la surface (100) .

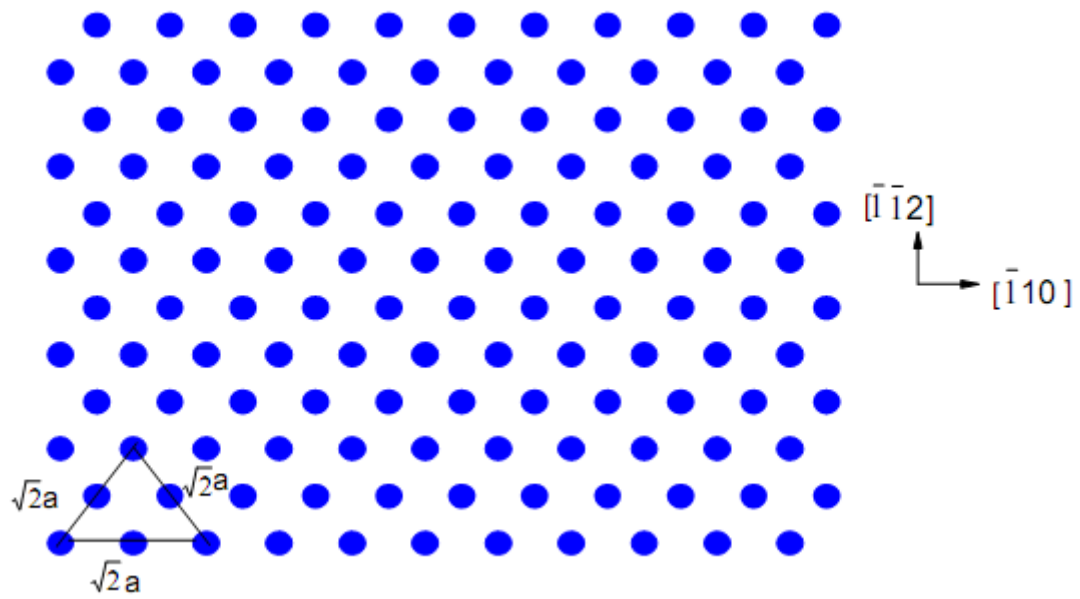


Figure 6.5: Structure non relaxée de la surface (111).

7. Ségrégation superficielle : calculs

7. Ségrégation superficielle : calculs

Le phénomène de ségrégation de surface dans les alliages solides de métaux de transition est important d'une part par les conséquences pratiques qu'il implique au niveau de la surface et d'autre part par son aspect théorique. Il existe à l'heure actuelle de nombreux travaux expérimentaux étudiant la ségrégation de surface dans les alliages de métaux de transition [7]. L'aspect théorique du phénomène a été largement étudié ces dernières années. Ainsi, tous ces travaux ont permis une meilleure compréhension de la couche superficielle d'un alliage métallique binaire qui joue un rôle considérable au niveau de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs solides. L'énergie de ségrégation, $\Delta E_{i \text{ seg}}$, d'un site i est identifiée à l'enthalpie de ségrégation que l'on peut mettre sous la forme:

$$\Delta E_{i \text{ seg}} = \Delta E_i^{\text{impureté}} + \Delta E_i^{\text{interaction}}$$

$$\Delta E_i^{\text{impureté}} = \Delta E_i^{\text{site}} + \Delta E_i^{\text{taille}} + \Delta E_i^{\text{alliage}}$$

$\Delta E_i^{\text{impureté}}$ 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 $\Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{A})$ et $\Delta E_i^{\text{Exc}}(\text{B})$ 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. Il est calculé par la méthode de l'impureté fictive. L'atome étranger est en tout points identique à ceux de la matrice sauf par le rayon atomique.
- $\Delta E_i^{\text{alliage}}$ est égale 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.

- **Alliages et interface étudiés :**

- **Dans le cas de la ségrégation mono atomique:**

Les alliages étudiés sont Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu) et Au(Ag) pour la surface (110).

- **Dans le cas de la ségrégation multi-atomique:**

Nous avons étudié deux alliages, Ni(Ag) et Au(Ag), pour les trois surfaces (100), (110) et (111).

Surface (110)				
Plan	ΔE^{seg} (meV)			
	Ni(Ag)	Cu(Ag)	Ni(Cu)	Au(Ag)
0	-1138	-504	-343	-100
1	-340	-159	-72	62
2	4	9	9	37
3	2	-1	5	-5
4	-1	-1	0	-1

Tableau 1: Energies de ségrégation en surface (110), calcul direct. Alliages Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu) et Au(Ag). Le plan $p=0$ est le plan de la surface, les plans $p=0, \dots, 4$ sont les plans (110) en dessous de la surface.

7.1 Ségrégation mono atomique :

7.1.1 Energies de ségrégation

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

1/ L'énergie du système avec un atome de soluté I situé à un site de la matrice loin de la surface.

2/ L'énergie du système avec l'atome de soluté I situé au site i de la surface.

Pour la surface (110) [26], les énergies de ségrégation pour les quatre alliages étudiés sont résumées dans le tableau1. Les énergies de ségrégation des sites d'un même plan sont égales, d'où la représentation par plan.

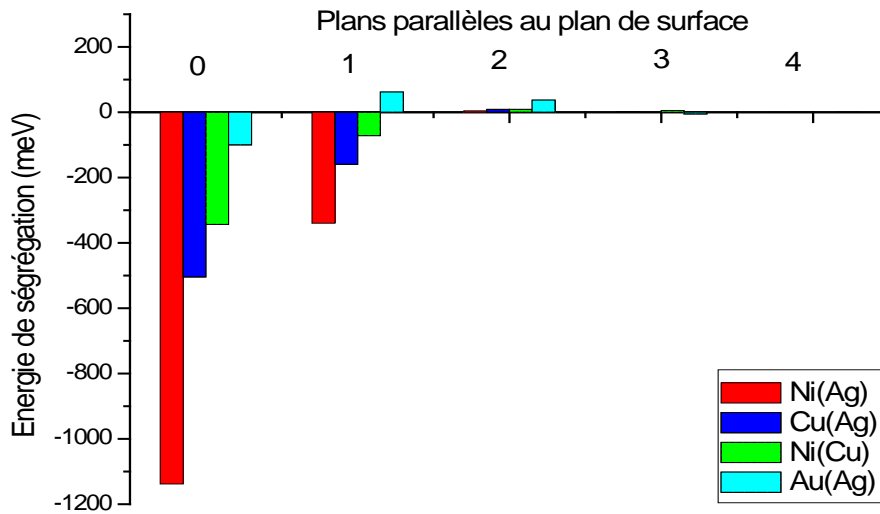


Figure 7.1 : Bilan énergétique pour les alliages Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu), Au(Ag).

Les énergies de ségrégation sont les plus fortes pour les plans de surface.

Elles diminuent rapidement quand on s'éloigne de la surface. Elles sont significatives, $\Delta E^{\text{seg}} > 50 \text{ meV}$, pour les deux premiers plans dans Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu) et dans le seul plan de la surface pour Au(Ag). Notons que dans Au(Ag) les plans en dessous de la surface ne sont pas favorables à la ségrégation. Parmi les quatre alliages, Ni(Ag) présente la plus forte énergie de ségrégation en surface.

7.1.2 Forces motrices de la ségrégation superficielle :

Pour caractériser les forces motrices de la ségrégation superficielle, nous avons comparé l'énergie de ségrégation, ΔE_p^{seg} , calculée directement avec la somme des trois composantes de la force motrice : effet de taille, effet d'excès de cohésion et effet d'alliage, vu que l'effet d'alliage est négligeable.

7.1.3 Décomposition à deux effets : effet de taille et effet d'excès de cohésion :

Les énergies de ségrégation mono atomiques, et la somme des contributions de l'effet de taille et de l'effet d'excès de cohésion, sont reportées dans les Tableaux 2a,2b, 2c, 2d et la Figure 7.2.

a- Alliage Ni(Ag):

plan	Ni(Ag)			
	ΔE_p^{xcoh} (meV)	ΔE_p^{taille} (meV)	ΔE_p^{somme2} (meV)	ΔE^{seg} (meV)
0	-369	-610	-979	-1138
1	-112	-181	-293	-340
2	-17	-3	-20	4
3	1	-12	-11	2
4	0	-4	-4	-1

Tableau 2a: Effet d'excès de cohésion, effet de taille, somme des deux effets et énergie de ségrégation pour le plan de surface et les plans sous-jacents à la surface.

- Pour le plan de surface et le premier plan sous-jacent, l'effet de taille est presque le double de l'effet d'excès de cohésion. L'énergie de ségrégation est presque égale à la somme des deux effets.

b- Alliage Cu(Ag) :

plan	Cu(Ag)			
	ΔE_p^{xcoh} (meV)	ΔE_p^{taille} (meV)	ΔE_p^{somme2} (meV)	ΔE^{seg} (meV)
0	-116	-313	-429	-504
1	-41	-98	-139	-159
2	-7	4	-3	9
3	1	-6	-5	-1
4	0	-1	-1	-1

Tableau 2b : Effet d'excès de cohésion, effet de taille, somme des deux effets et énergie de ségrégation pour le plan de surface et les plans sous-jacents à la surface.

- L'énergie de ségrégation est la moitié de celle de Ni(Ag)
- Pour le plan de surface et le premier plan, l'effet de taille est très fort par rapport à l'effet d'excès de cohésion, donc la force motrice principale est l'effet de taille.
- l'énergie de ségrégation est presque égale à la somme des deux effets.

c- Alliage Ni(Cu) :

Plan	Ni(Cu)			
	ΔE_p^{xcoh} (meV)	ΔE_p^{taille} (meV)	ΔE_p^{somme2} (meV)	ΔE^{seg} (meV)
0	-253	-46	-299	-343
1	-71	-9	-80	-72
2	-10	3	-7	9
3	0	-1	-1	5
4	0	0	0	0

Tableau 2c: Effet d'excès de cohésion, effet de taille, somme des deux effets et énergie de ségrégation pour le plan de surface et les plans sous-jacents à la surface.

- pour cet alliage, l'effet d'excès de cohésion apporte la principale contribution et l'effet de taille devient négligeable.
- l'énergie de ségrégation est proche de la somme des deux effets.

d- Alliage Au(Ag) :

Plan	Au(Ag)			
	ΔE_p^{xcoh} (meV)	ΔE_p^{taille} (meV)	ΔE_p^{somme2} (meV)	ΔE^{seg} (meV)
0	-2	-2	-4	-100
1	4	-1	3	62
2	-1	0	-1	37
3	0	0	0	-5
4	0	0	0	-1

Tableau 2d: Effet d'excès de cohésion, effet de taille, somme des deux effets et énergie de ségrégation pour le plan de surface et les plans sous-jacents à la surface.

- les deux effets sont négligeables pour le plan de surface et les plans sous jacents.
- La reconstruction de l'énergie de ségrégation à l'aide des deux effets est inopérante.

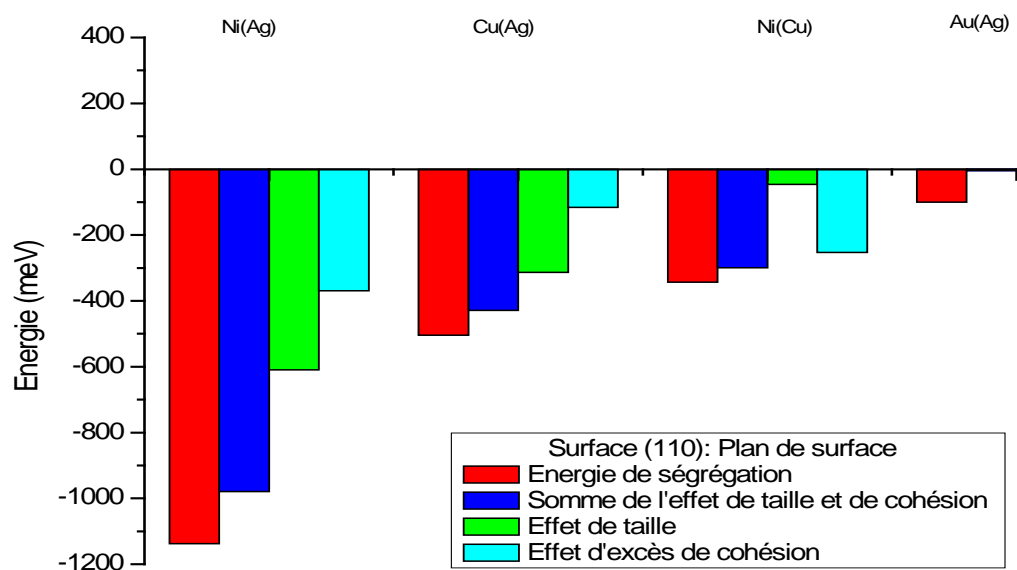


Figure 7.2 : Bilan énergétique pour les alliages Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu), Au(Ag). Energie de ségrégation, somme des deux effets de taille et d'excès de cohésion, effet de taille, effet d'excès de cohésion.

7.2 Multi ségrégation:

L'objectif principal est de caractériser les surfaces par leur aptitude à la ségrégation. Dans le cas de la ségrégation mono atomique la question a été traitée dans des études antérieures et les résultats sont reportés au chapitre 7.1. Afin de se rapprocher de situations plus réalistes, il nous a semblé nécessaire d'étudier la ségrégation multi atomique.

Nous entendons par ségrégation multi atomique d'ordre n la situation où n sites de la surface sont présubstitués et les énergies de ségrégation des autres sites sont calculées. Rappelons que tous les sites du plan de surface sont équivalents pour la ségrégation mono atomique. Alors que la présubstitution d'un ou de plusieurs sites rend les sites non équivalents.

Le choix des sites à présubstituer est effectué en fonction des énergies de coségrégation des sites déterminées à l'étape $(n-1)$. Les sites à présubstituer à l'étape n sont ceux dont les énergies de coségrégation sont les plus renforcées à l'étape $(n-1)$.

Le processus de présubstitution est arrêté quand il n'y a plus de sites dont l'énergie de coségrégation a été renforcée : on considère alors que la surface est saturée.

L'aptitude de la surface à la ségrégation est déterminée comme la moyenne des énergies de ségrégation des sites de la surface.

Nous étudions la ségrégation multi atomique en surface de métaux de structure CFC pour 3 surfaces qui ont des énergies de surface décroissantes (110), (100) et (111). Ces trois surfaces nous permettent d'envisager la comparaison de leur comportement en fonction de leurs énergies. Une analyse transverse est effectuée en considérant chacune des surfaces dans deux alliages, Ni(Ag) qui présente de fortes énergies de ségrégation monoatomique avec une prépondérance de l'effet de taille et l'alliage Au(Ag) pour lequel l'énergie de ségrégation mono atomique est faible et où l'effet de taille est négligeable.

• **Procédure :**

- 1- Les énergies de ségrégation monoatomiques sont calculées : tous les sites d'une même surface sont équivalents, ils ont une même énergie de ségrégation : E_{seg} .
- 2- Les énergies de ségrégation multi atomiques d'ordre n , $Coseg_n$, sont calculées après substitution de n sites de la surface.
- 3- La différence entre l'énergie de mono ségrégation, E_{seg} , et l'énergie de multi ségrégation, $Coseg_n$, est la variation de l'énergie de ségrégation du site : ΔE_{seg_n} .
- 4- Les calculs à l'étape $(n+1)$ sont effectués pour les sites dont l'énergie de ségrégation est renforcée, $\Delta E_{seg_n} < 0$, telle qu'obtenue à l'étape n .
- 5- Les substitutions sont faites en partant du site 91 qui est le site retenu pour le calcul de l'énergie de la mono ségrégation dans la boîte de simulation retenue : $13 \times 14 \times 14$. La présubstitution est effectuée par bloc pour tous les sites dont l'énergie de ségrégation est également renforcée.
- 6- Les résultats sont représentés sur des cartes qui indiquent les sites de la surface. La notation $Coseg_n$, correspond au nombre de sites pré-ségrégés (impuretés pré-substituées). $Coseg_0$ correspond à la mono ségrégation, $Coseg_1$ à la ségrégation en présence d'un atome préségrégé. Les sites pré-substitués n'ont pas d'énergie de Co-ségrégation.
 - Les sites sont identifiés par un nombre en indice.
 - Les atomes pré substitués sont indiqués par « -- » en exposant.
 - La variation de l'énergie de ségrégation due à la multi ségrégation est ΔE_{seg_n}
 - Dans le cas d'un alliage à ségrégation favorisée, $E_{seg} < 0$, l'interprétation est comme suit:
 - Si $\Delta E_{seg_n}(\text{site } i) < 0$, la ségrégation est renforcée au site i .
 - Si $\Delta E_{seg_n}(\text{site } i) > 0$, la ségrégation est amoindrie au site i .
- 7- **Calcul de $\Delta E_{seg_n}(i)$:**
 $E_{seg}(i) < 0$: le site i est favorable à la ségrégation, alors $E_{seg}(i) = -p$

$Cosegs_n(i) < 0$ le site est favorable à la ségrégation multi atomique : $Cosegs_n(i) = -q$

$$\Delta Eseg_n(i) = Cosegs_n(i) - Eseg(i) = -q + p$$

Deux cas possibles:

- Si $q > p$ alors $\Delta Eseg_n(i) < 0$, la ségrégation est renforcée au site i
- Si $q < p$ alors $\Delta Eseg_n(i) > 0$, la ségrégation est amoindrie au site i

Pour étudier la ségrégation multi atomique, nous avons choisi 2 alliages Ni(Ag) et Au(Ag) et 3 surfaces (110), (100) et (111). La méthode consiste à commencer par présubstituer un atome dans une première étape, ensuite 2 ou plusieurs atomes et ainsi de suite jusqu'à saturation de la surface considérée.

Les sites qui sont présubstitués à l'étape n sont les sites ayant une énergie de ségrégation plus intense par rapport à la ségrégation monoatomique, ce qui se traduit par une variation d'énergie $\Delta Eseg_n(i) < 0$. Parmi les différentes méthodes de remplissage, pour la première étape, nous avons choisi, le site central de chaque surface.

8- **Aptitude à la ségrégation multi atomique d'une surface:**

Ce paramètre est évalué comme la moyenne M des énergies de ségrégations multi atomique sur les sites de la surface à saturation :

$$M = \sum Coseg_n / (\text{nombre d'atomes plan } p0-n)$$

n : nombre d'atomes pré ségrégés

7.2.1 Surface (110) :

7.2.1.1 Alliage Ni(Ag):

On pré-ségrége l'atome 91

a/ Coseg_1: (91)

Sites à préségréger à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_1 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
62	-1140	-1144	-4
63	-1139	-1145	-6
64	-1139	-1144	-5
118	-1139	-1144	-5
119	-1139	-1145	-6
120	-1139	-1144	-5
Sites éloignés du site 91			
98	-1139	-1138	1
85	-1140	-1138	2

Tableau 3a : Surface (110), alliage Ni(Ag) : Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_7.

b/ Coseg_7: (91) + (62, 63, 64, 118, 119, 120).

Sites à préségréger à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_7	ΔE_{seg} (meV)
33	-1140	-1145	-5
34	-1139	-1153	-14
35	-1139	-1158	-19
36	-1139	-1153	-14
37	-1139	-1145	-6
145	-1140	-1145	-5
146	-1140	-1153	-14
147	-1140	-1158	-18
148	-1140	-1153	-14
149	-1140	-1145	-6
Sites éloignés du site 91			
98	-1139	-1129	10
85	-1140	-1128	12

Tableau 3b : Surface (110), alliage Ni(Ag). Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_17

c/ **Coseg_17** : (91) + (62, 63, 64, 118, 119, 120) + (33, 34, 35, 36, 37, 145, 146, 147, 148, 149)

Sites à préségréger à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_17	ΔE_{seg} (meV)
4	-1139	-1143	-4
5	-1139	-1154	-15
6	-1140	-1163	-23
7	-1140	-1166	-26
8	-1140	-1163	-23
9	-1139	-1154	-15
10	-1139	-1142	-3
172	-1139	-1143	-4
173	-1140	-1154	-14
174	-1139	-1163	-24
175	-1139	-1166	-27
176	-1139	-1163	-24
177	-1139	-1154	-15
178	-1139	-1143	-4
Sites éloignés du site 91			
98	-1139	-1129	10
85	-1140	-1124	16

Tableau 3c : Surface (110), alliage Ni(Ag). Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_31.

d/ **Coseg_31** : (91) + (62, 63, 64, 118, 119, 120) + (33, 34, 35, 36, 37, 145, 146, 147, 148, 149) + (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178).

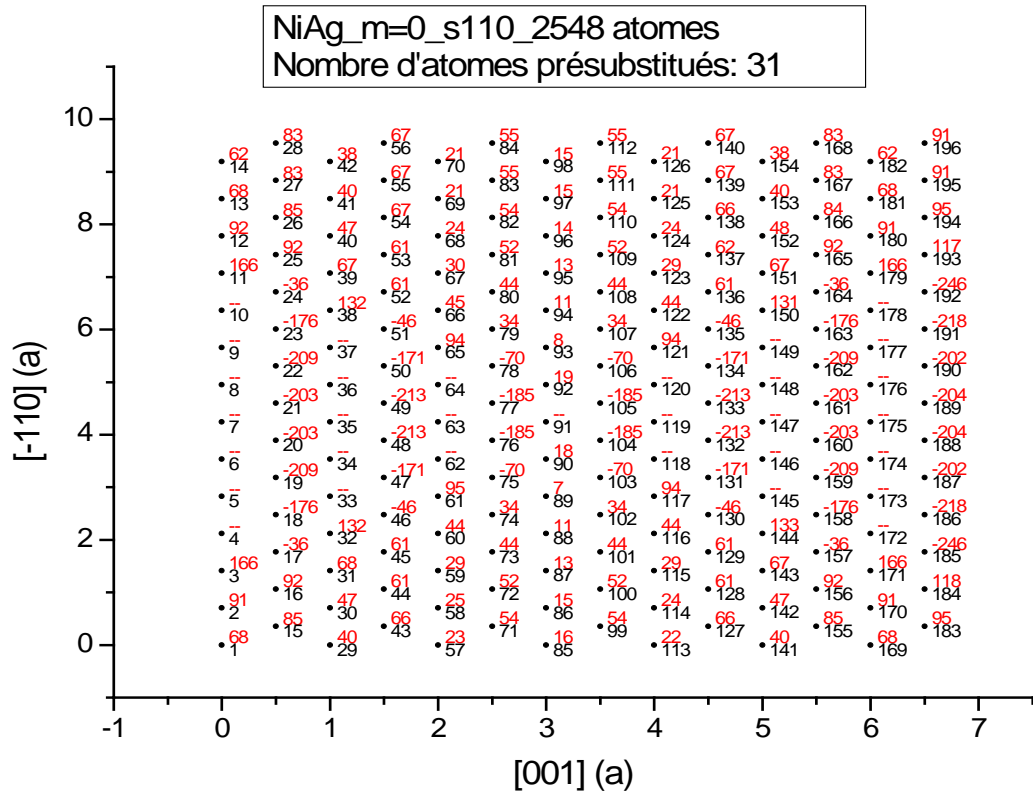


Figure 7.3: Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (110) dans l’alliage Ni (Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_31} sont les exposants de chaque site. Les sites présubstitués n’ont pas d’exposant car ils ne possèdent pas de ΔE_{seg_31} .

- A cette étape, Coseg_31, il n’y a plus de site qui vérifie $\Delta E_{seg_31} < 0$. On considère que la surface est saturée en atomes de soluté. Le processus de présubstitution est arrêté.
- Les sites à présubstituer qui vérifient $\Delta E_{seg_n} < 0$ sont symétriques par rapport au site central.
- Ils sont éloignés l’un de l’autre d’une distance $d_1 = a$ sur l’axe horizontal. Et d’une distance $d_2 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} a$, par rapport aux sites précédents.
- Aptitude à la ségrégation de la surface (110) pour l’alliage Ni(Ag):
 $\Sigma Coseg_31 / (196-31) = - 1083 \text{ meV/atome.}$

7.2.1.2 Alliage Au(Ag) :

On pré-ségrège l'atome 91

a/ Coseg_1 : (91)

Site à préségrer à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_1 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
61	-100	-101	-1
65	-100	-101	-1
117	-100	-101	-1
121	-100	-101	-1
Sites éloignés du site 91			
98	-100	-100	0
85	-100	-100	0

Tableau 4a : Surface (110), alliage Au(Ag). Détermination des sites à préségrer à l'étape suivante : Coseg_5.

b/Coseg_5 : (91) + (61, 65, 117, 121)

Site à préségrer à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_5 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
31	-100	-101	-1
35	-100	-101	-1
39	-100	-101	-1
87	-100	-101	-1
95	-100	-101	-1
143	-100	-101	-1
147	-100	-101	-1
151	-100	-101	-1
Sites éloignés du site 91			
98	-100	-99	1
85	-100	-99	1

Tableau 4b: Surface (110), alliage Au(Ag). Détermination des sites à préségrer à l'étape suivante : Coseg_13.

c/ Coseg_13: (91) + (61, 65, 117, 121) + (31, 35, 39, 87, 95, 143, 147, 151).

Site à préségréger à l'étape suivante	Eseg_ mono (meV)	Coseg_13 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
1	-100	-101	-1
5	-100	-101	-1
9	-100	-101	-1
13	-100	-101	-1
57	-100	-101	-1
69	-100	-101	-1
113	-100	-101	-1
125	-100	-101	-1
169	-100	-101	-1
173	-100	-101	-1
177	-100	-101	-1
181	-100	-101	-1
Sites éloignés du site 91			
98	-100	-98	2
85	-100	-94	6

Tableau 4c: Surface (110), alliage Au(Ag). Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_25.

d/ Coseg_25: (91) + (61, 65, 117, 121) + (31, 35, 39, 87, 95, 143, 147, 151) + (1, 5, 9, 13, 57, 69, 113, 125, 169, 173, 177, 181).

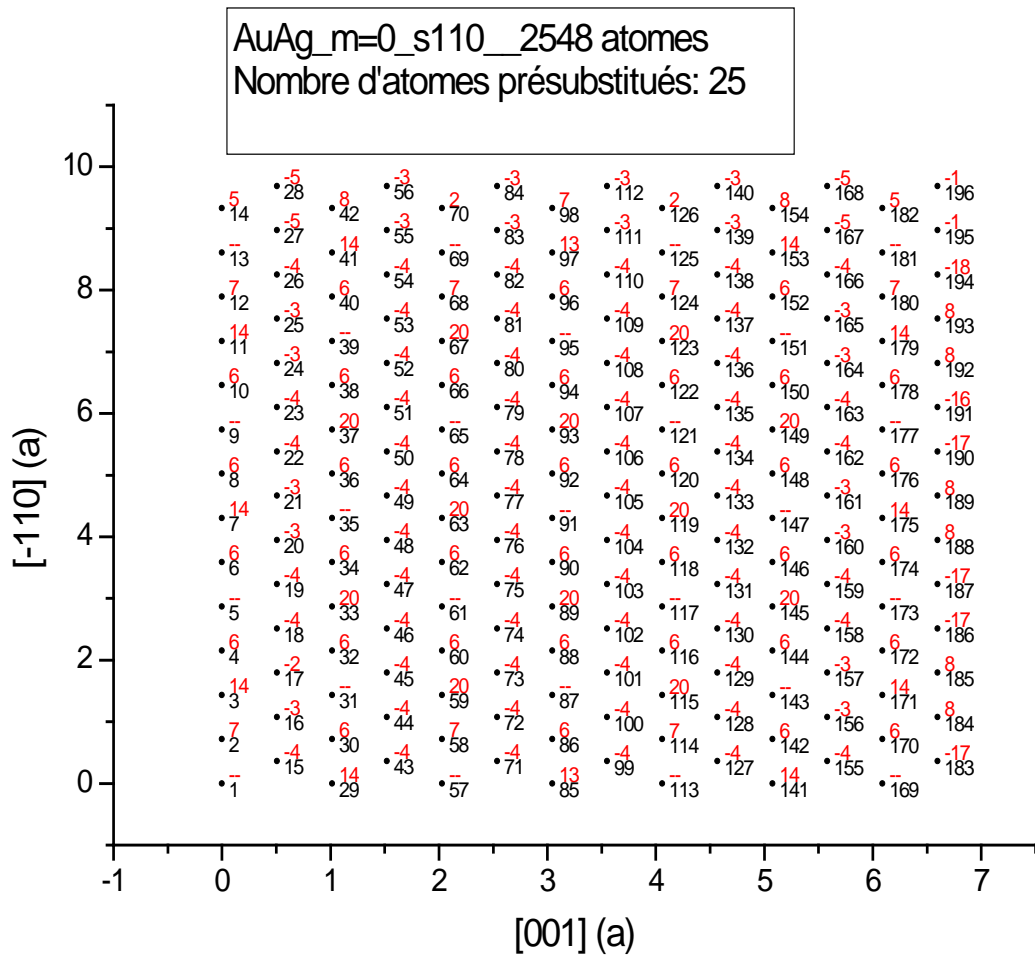


Figure 7.4: Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (110) dans l’alliage Au(Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_25} sont les exposants de chaque site. Les sites présubstitués n’ont pas d’exposant car ils ne possèdent pas de ΔE_{seg_25} .

- Pour Coseg_25 il n’y a plus de site qui vérifie $\Delta E_{seg_25} < 0$. La surface est saturée pour 25 sites présubstitués.
- la variation de l’énergie de ségrégation est favorisée pour les sites qui sont éloignés d’une distance $d = a\sqrt{3}$ par rapport aux sites précédents.

➤ Les substitutions qui nous avons choisies sont symétriques par rapport au site central 91.

➤ Aptitude à la ségrégation de la surface (110) pour l'alliage Au(Ag) :

$$\Sigma \text{Coseg}_{25} / (196-25) = -90 \text{ meV/atome.}$$

• **Conclusion pour la surface (110):**

La surface (110) ayant la plus forte énergie et deux alliages Ni(Ag) dont $E_{\text{seg mono}} = -1140 \text{ eV}$ et Au(Ag) dont $E_{\text{seg mono}} = -100 \text{ eV}$.

La saturation est atteinte pour : 31 sites présubstitués dans le cas de Ni(Ag) et 25 sites dans le cas de Au(Ag). Les aptitudes à la ségrégation pour chaque alliage sont : -1083 meV/atome pour Ni(Ag) et -90 meV/atome pour Au(Ag).

La différence entre les deux alliages est due à la différence des effets de taille : important pour Ni(Ag) et inexistant pour Au(Ag).

7.2.2 Surface (100) :

7.2.2.1 Alliage Ni(Ag):

On pré-ségrégue l'atome 91

a/ Coseg_1 : (91)

Site à préségréguer à l'étape suivante	$E_{\text{seg mono}}$ (meV)	Coseg_1 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
63	-1031	-1038	-7
90	-1032	-1038	-6
92	-1031	-1038	-7
119	-1031	-1038	-7
Sites éloignés du site 91			
98	-1032	-1030	2
85	-1032	-1030	2

Tableau 5a: Surface (100), alliage Ni(Ag) : Détermination des sites à préségréguer à l'étape suivante : Coseg_5.

b/ Coseg_5 : (91) + (63, 90, 92, 119)

Site à préségréger à l'étape suivante	Eseg_mono (meV)	Coseg_5 (meV)	Δ Eseg (meV)
35	-1032	-1037	-5
89	-1032	-1036	-4
93	-1031	-1036	-4
147	-1032	-1037	-5
Sites éloignés du site 91			
98	-1032	-1024	8
85	-1032	-1024	8

Tableau 5b : Surface (100), alliage Ni(Ag) : Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_9.

c/ Coseg_9 : (91) + (63, 90, 92, 119) + (35, 89, 93, 147)

Site à préségréger à l'étape suivante	Eseg_mono (meV)	Coseg_9 (meV)	Δ Eseg (meV)
7	-1032	-1037	-5
175	-1032	-1038	-6
Sites éloignés du site 91			
98	-1032	-1019	13
85	-1032	-1019	13

Tableau 5c : Surface (100), alliage Ni(Ag) : Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_11.

d/ Coseg_11 : (91) + (63, 90, 92, 119) + (35, 89, 93, 147) + (7, 175)

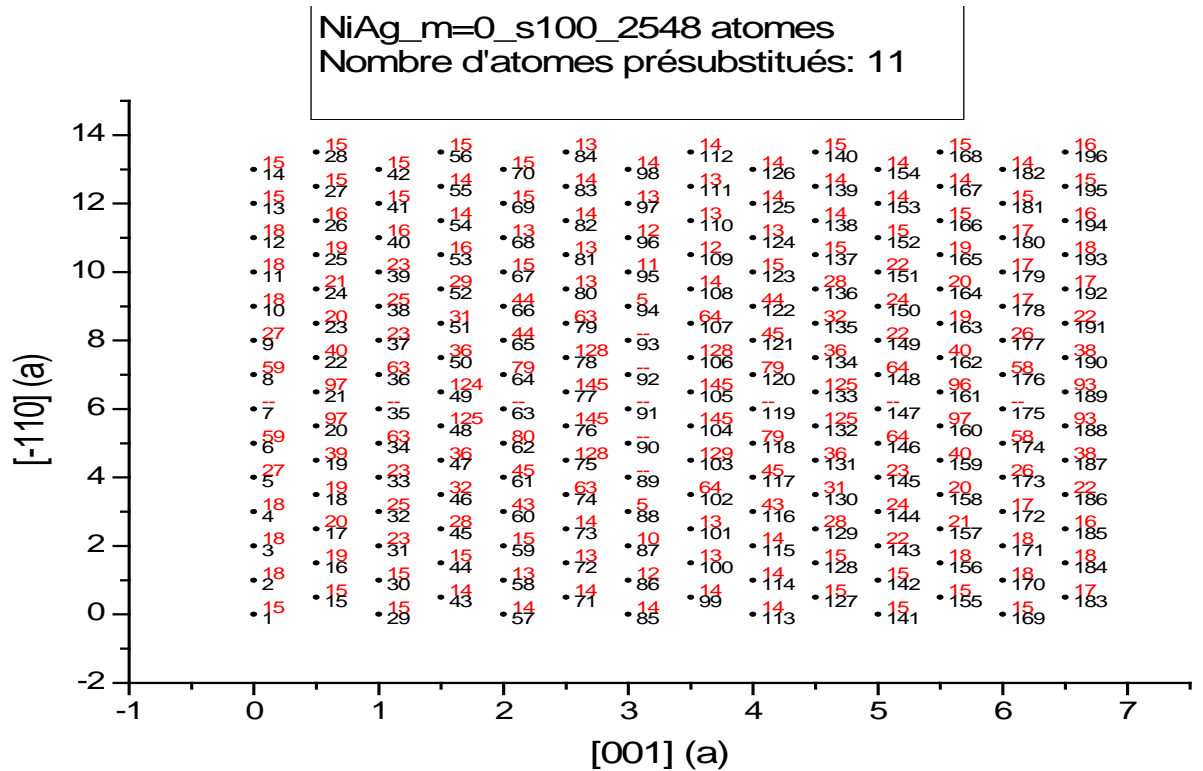


Figure 7.5: Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (100) dans l'alliage Ni (Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_11} sont les exposants de chaque site. Les sites présubstitués n'ont pas d'exposant car ils ne possèdent pas de ΔE_{seg_11} .

Pour Eseg_11 il n'y a plus de site qui vérifie $\Delta E_{seg_11} < 0$.

- La variation de l'énergie de ségrégation est favorisée pour les plus proches voisins de site central et qui se trouvent à une distance $d=a$, suivant la direction [001].
- Les substitutions qui nous avons retenues sont symétriques par rapport au site central 91.
- Ces atomes occupent les deux axes vertical et horizontal par rapport au site 91.
- Aptitude à la ségrégation de la surface (100) pour l'alliage Ni(Ag):

$$\Sigma \text{Coseg_11} / (196-11) = \mathbf{-997 \text{ meV/atome.}}$$

7.2.2.2 Alliage Au(Ag):

On rajoute le site 91 comme une substitution.

a/ Coseg_1 : (91)

Site à préségréger à l'étape suivante	Eseg_mono (meV)	Coseg_1 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
48	-82	-83	-1
49	-82	-83	-1
75	-82	-83	-1
78	-82	-83	-1
103	-82	-83	-1
106	-82	-83	-1
132	-82	-83	-1
133	-82	-83	-1
Sites éloignés du site 91			
98	-82	-82	0
85	-82	-82	0

Tableau 6a : Surface (100), alliage Au(Ag) : Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_9.

b/ Coseg_9 : (91) + (48, 49, 75, 78, 103, 106, 132, 133)

Site à préségréger à l'étape suivante	Eseg_mono (meV)	Coseg_9 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
7	-82	-84	-2
33	-82	-84	-2
37	-82	-84	-2
88	-82	-84	-2
94	-82	-84	-2
145	-82	-84	-2
149	-82	-83	-1
175	-82	-84	-2
Sites éloignés du site 91			
98	-82	-82	0
85	-82	-82	0

Tableau 6b : Surface (100), alliage Au(Ag) : Détermination des sites à préségréger à l'étape suivante : Coseg_17.

c/ Coseg_17 : (91) + (48, 49, 75, 78, 103, 106, 132, 133) + (7, 33, 37, 88, 94, 145, 149, 175)

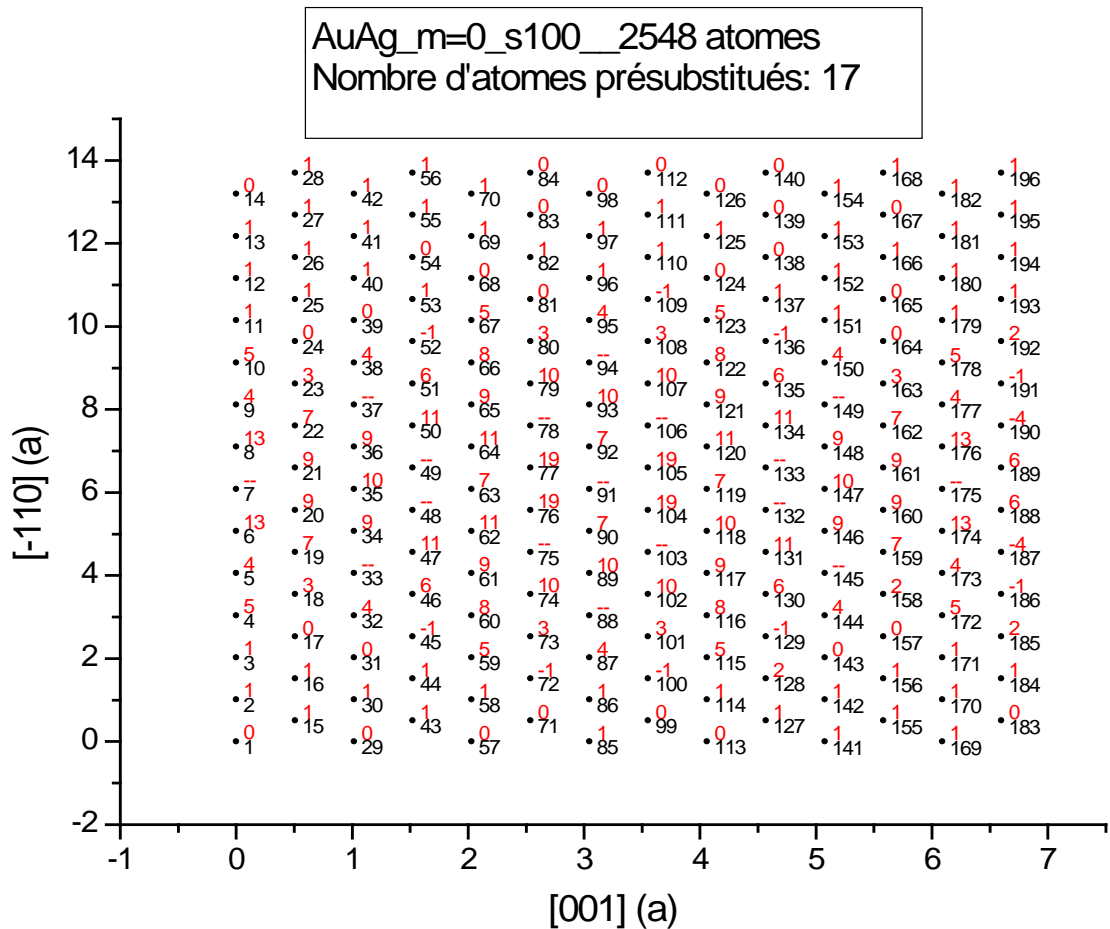


Figure 7.6: Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (100) dans l’alliage Au(Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_17} sont les exposants de chaque site. Les sites présubstitués n’ont pas d’exposant car il ne possède pas de ΔE_{seg_17} .

- Pour E_{seg_17} il n’y a plus de site qui vérifie $\Delta E_{\text{seg}_17} < 0$.
- Ces atomes sont symétriques par rapport au site central.
- Les sites qui vérifient $\Delta E_{\text{seg}_n} < 0$, se situent à une distance $d = \frac{\sqrt{13}}{2} a$ par rapport au site central.
- Aptitude à la ségrégation de la surface (100) pour l’alliage Au(Ag) :
 $\Sigma \text{Coseg}_17 / (196-17) = \mathbf{-78 \text{ meV/atome.}}$

- **Conclusion pour la surface (100) :**

L'alliage Ni(Ag) dont $E_{\text{seg mono}} = -1032 \text{ eV}$ et Au(Ag) dont $E_{\text{seg mono}} = -82 \text{ eV}$.

La saturation est atteinte pour 11 sites présubstitués dans le cas de Ni(Ag) et 17 dans le cas de Au(Ag).

Les aptitudes à la ségrégation sont : -997 meV/atome pour Ni(Ag) et -78 meV/atome pour Au(Ag). La différence entre les deux alliages est due à la différence des effets de taille : important pour Ni(Ag) et inexistant pour Au(Ag).

7.2.3 Surface (111):

7.2.3.1 Alliage Ni(Ag) :

On pré-ségrége l'atome 91

a/ Coseg_1: (91)

site	$E_{\text{seg_mono}}$ (meV)	$C_{\text{oseg_1}}$ (meV)	ΔE_{seg} (meV)
77	-836	-797	39
78	-836	-797	39
90	-835	-797	38
92	-836	-797	39
104	-836	-797	39
105	-836	-797	39

Tableau 7 : Surface (111), alliage Ni(Ag) : Cette surface ne montre pas de sites à préségréger.

Pour $E_{\text{seg_1}}$ il n'y a plus de site qui vérifie $\Delta E_{\text{seg_1}} < 0$.

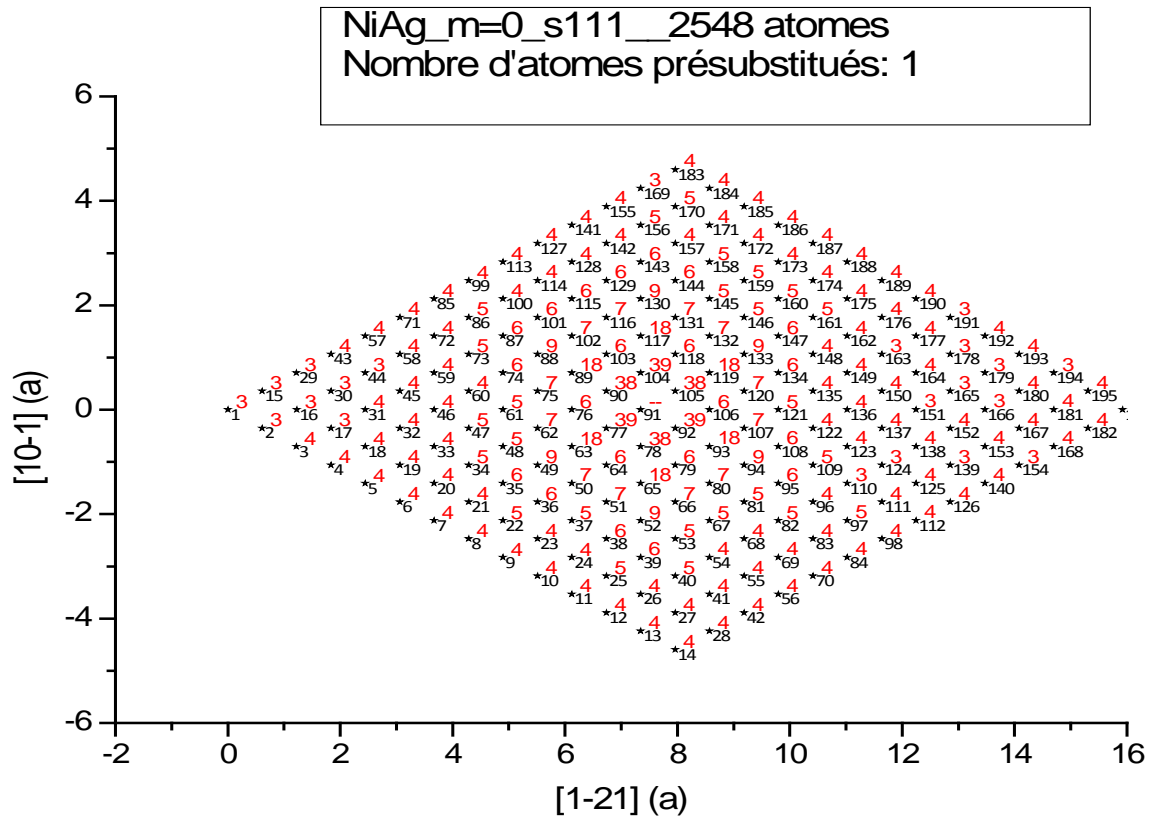


Figure 7.7 : Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (111) dans l’alliage Ni (Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_1} sont les exposants de chaque site. Les sites présubstitués n’ont pas d’exposant car il ne possède pas de ΔE_{seg_1} .

- Ségrégation défavorable.
- Aptitude à la ségrégation de la surface (111) pour l’alliage Ni(Ag) :

$$\Sigma C_{oseg_1} / (196-1) = - \mathbf{829 \text{ meV/atome.}}$$

7.2.3.2 Alliage Au(Ag) :

On pré-ségrége l’atome 91.

a/ Coseg_1 : (91)

site	Eseg_mono (meV)	Coseg_1 (meV)	ΔE_{seg} (meV)
77	-40	-42	-2
78	-40	-42	-2
90	-40	-42	-2
92	-40	-42	-2
104	-40	-42	-2
105	-40	-42	-2
76	-40	-37	3
106	-40	-37	3

Tableau 7 : Surface (111), alliage Au(Ag) : cette surface ne montre pas de sites à préségrer.

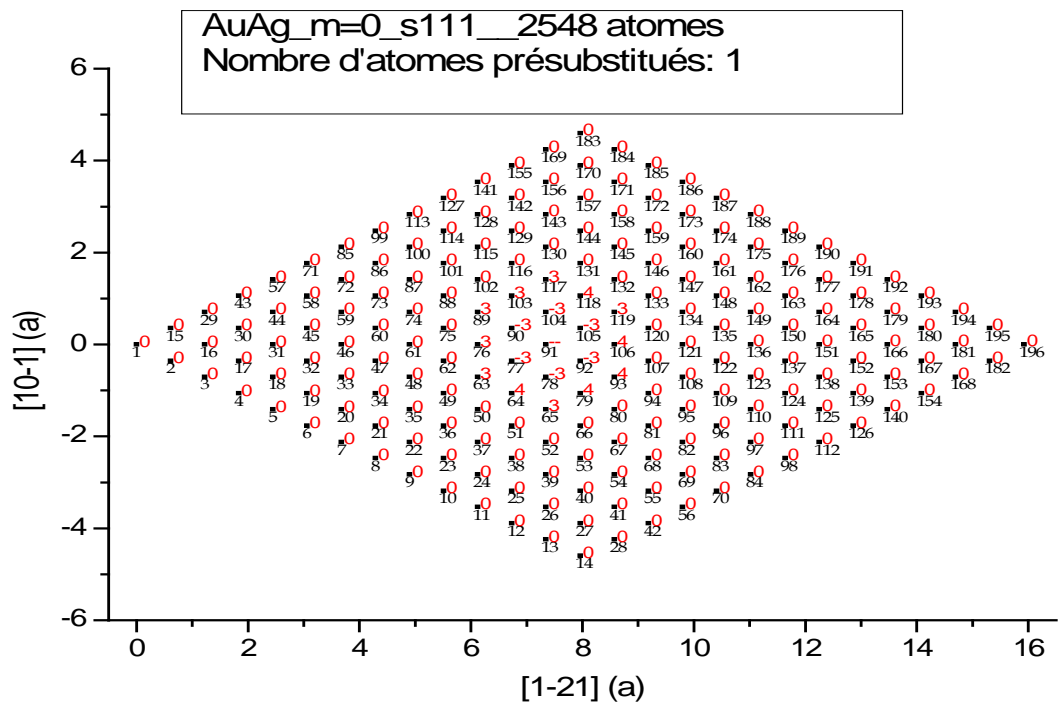


Figure 7.8: Variations des énergies de ségrégation multi atomique pour les sites de la surface (111) dans l'alliage Au(Ag). Les sites atomiques sont les points noirs, ils sont numérotés en indice. Les valeurs de ΔE_{seg_1} sont les exposants de chaque site. Les sites pré substitués n'ont pas d'exposant car il ne possède pas de ΔE_{seg_1} .

- La ségrégation multi atomique est négligeable.
- Aptitude à la ségrégation de la surface (111) de l'alliage Au(Ag) :

$$\Sigma \text{Coseg}_1 / (196-1) = - 40 \text{ meV/atome.}$$

7.2.4. Analyse des résultats

Les aptitudes à la ségrégation des surfaces pour les alliages étudiés sont déterminées comme les moyennes des énergies de ségrégation multi atomique à saturation de chaque surface et pour chaque alliage, les résultats sont présentés au tableau 9.

Alliage Surface	Ni(Ag)		Au(Ag)	
	Nombre de sites présubstitués	Aptitude à la ségrégation (meV/atome)	Nombre de sites présubstitués	Aptitude à la ségrégation (meV/atome)
(110)	31	-1083	25	-90
(100)	11	-997	17	-78
(111)	1	-829	1	-40

Tableau 9 : Aptitudes à la ségrégation des trois surfaces pour les deux alliages Ni(Ag) et Au(Ag).

Les aptitudes à la ségrégation des surfaces sont plus fortes pour l'alliage Ni(Ag) comme cela a été obtenu pour la ségrégation mono atomique. Les mêmes surfaces dans l'alliage Au(Ag) présentent des aptitudes aux ségrégations plus faibles d'un ordre de grandeur.

Dans les deux alliages c'est la surface (110) qui a la plus forte aptitude à la ségrégation multi atomique, comme cela a été démontré dans le cas de la ségrégation mono atomique.

7.2.5 Conclusion :

Pour les deux alliages étudiés, Ni(Ag) et Au(Ag), la ségrégation multi atomique est favorable pour les deux plans de surface (100) et (110), mais défavorable pour le plan (111). Ce qui est en accord avec l'étude sur la ségrégation superficielle, ou on a remarqué qu'elle est défavorisée ou bien faible pour les orientations cristallographique relativement denses.

Le profil de ségrégation semble ainsi lié de façon très fine à la structure électronique de la surface et dépend de l'orientation. On observe que l'effet des relaxations est négligeable [7].

8. Conclusion générale

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. 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 d'autre part, soient l'effet de taille, l'effet d'excès de cohésion et l'effet d'alliage.

La décomposition de l'énergie de ségrégation mono atomique en deux effets montre que:

- Dans le plan de surface, l'énergie de ségrégation superficielle mono atomique est forte pour l'alliage Ni(Ag) et elle est faible pour l'alliage Au(Ag).
- Dans les deux alliages Ni(Ag), Cu(Ag), et pour le plan de surface et le premier plan, l'effet de taille est très fort par rapport à l'effet d'excès de cohésion, donc la force motrice principale est l'effet de taille.
- pour l'alliage Ni(Cu), l'effet d'excès de cohésion apporte la principale contribution et l'effet de taille devient négligeable.
- Pour l'alliage Au(Ag) les deux effets (effet de taille, effet d'excès de cohésion) sont négligeables pour le plan de surface et les plans sous jacents.

Nous étudions la ségrégation multi atomique en surface de métaux de structure CFC pour 3 surfaces qui ont des énergies de surface décroissantes (110), (100) et (111). Une analyse transverse est effectuée en considérant chacune des surfaces dans deux alliages, Ni(Ag) et Au(Ag).

Pour ces deux alliages, la ségrégation multi atomique est favorable pour les deux plans de surface (100) et (110), mais défavorable pour le plan (111).

La différence entre les deux alliages est due à la différence des effets de taille : important pour Ni(Ag) et inexistant pour Au(Ag).

Les aptitudes à la ségrégation des surfaces sont plus fortes pour l'alliage Ni(Ag) comme cela a été obtenu pour la ségrégation mono atomique. Les mêmes surfaces dans l'alliage Au(Ag) présentent des aptitudes aux ségrégations plus faibles d'un ordre de grandeur.

Références bibliographiques

- [1] Berthier F., Legrand B., Tréglia G., *Interface Science*, 8, 55-70, 2000.
- [2] Berthier F., Legrand B., Tréglia G., *Acta Mater*, 47, 2705-2715, 1999.
- [3] Creuze J., Berthier F., Tétot R., Legrand B., *J. Phys*, IV, 106, 13-22, 2003.
- [4] Creuze J., Berthier F., Tétot R., *Phys. Rev. Letter* 86, 5735-5738, 2001.
- [5] Creuze J., « Des surfaces aux joints de grains : la ségrégation dans tous ses états », Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud à Orsay, 2000.
- [6] Gasca P., « Zirconium- modélisation ab-initio de la diffusion des défauts ponctuels », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2010.
- [7] Levesque M., « Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages Fer-Chrome », Thèse de doctorat, Université Paris Sud à Orsay, 2010.
- [8] Mottet C., « Modélisation de Nanoparticules Métalliques: Effet de taille, d'environnement et d'alliage », Thèse de doctorat, Université de la Méditerranée-Aix-Marseille, 2009.
- [9] Baurens B., « Génération de pseudo-potentiels atomiques pour des matériaux semi conducteurs », Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2010.
- [10] Vincent E., « Simulations Numériques à l'échelle atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques », thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006.
- [11] Serra R., « Moments magnétiques et structure électronique au voisinage des interfaces : étude par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons et calculs ab-initio », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [12] Ali J., « Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : Application au système CoAu », thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2010.
- [13] Wynblatt P. and Ku R. C., *Surf. Sci.* 65, 511, 1977.
- [14] Hirel P., « Étude par simulations à l'échelle atomique de la formation de boucles de dislocation à partir d'irrégularités de surface d'un métal contraint », thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.
- [15] Goapper S., « Morphologie de surface et ordre chimique : Faces vicinales d'alliage cuivre-palladium », thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallee, 1998
- [16] Rives S., « Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt », thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

- [17] Menassel S., « Calcul de l'énergie de ségrégation superficielle », mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [18] Dench W. A., “Adiabatic high-temperature calorimeter for the measurement of heats of alloying”, Transactions of the Faraday Society, 59, 1279–1292, 1963.
- [19] Gibbs J. W., “The Scientific Papers of Gibbs J. W.”, 1, Dover, New York, 219, 1961.
- [20] Williams F. and Nason D., Surf. Sci, 45, 377, 1974.
- [21] Burton J. J., Hyman E. and Fedak D., Catal. J., 37,106, 1975.
- [22] Defay R., Prigogine I., Bellmans A. and Everett D. H., «Surface Tension and Adsorption», Wiley, NewYork, p. 158, 1966.
- [23] Mclean D., «Grain Boundaries in Metals », Oxford University Press, London, 1957.
- [24] Polizzotti R. S. and Burton J. J., Vac, J. Sci. Technol, 14, 347, 1977.
- [25] <http://www.cefracor.org/doc/cour-02.pdf>
- [26] Lezzar B., «Ségrégation interfaciale dans des alliages métalliques de structure CFC : Approche atomique », thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2004.

Résumé:

Un grand nombre de propriétés des alliages dépend de la structure et de la composition chimique des défauts. Le phénomène de ségrégation en surface et aux joints de grains a fait l'objet d'intenses recherches théoriques et expérimentales. La ségrégation superficielle dans des alliages bimétalliques infiniment dilués est abordée par le calcul des énergies de ségrégation. La ségrégation est contrôlée par trois forces motrices: un effet de taille, un effet d'excès de cohésion et un 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 dans la limite de la solution infiniment diluée. Les interactions atomiques sont décrites par un potentiel semi-empirique à N-corps du type Finnis-Sinclair. La ségrégation superficielle monoatomique est étudiée pour les alliages Ni(Ag), Cu(Ag), Ni(Cu) et Au(Ag). Les énergies de ségrégation sont les plus fortes pour les plans de surface. Elles diminuent rapidement quand on s'éloigne de la surface. Parmi les quatre alliages, Ni(Ag) présente la plus forte énergie de ségrégation parce que la force motrice principale est l'effet de taille. Pour les deux alliages étudiés, Ni(Ag) et Au(Ag), la ségrégation multi atomique est favorable pour les deux plans de surface (100) et (110), mais défavorable pour le plan (111).

Mots clés: Ségrégation, surface, simulation, dynamique moléculaire, potentiel semi empirique.

Abstract:

Many properties of the alloys depend on the structure and the chemical composition of defects. The phenomenon of surface and grain boundary segregation was the subject of intense theoretical and experimental research. Behavior vis-à-vis the surface segregation of infinitely diluted bimetallic alloys is discussed by calculating energies of segregation. It reveals three driving forces: size effect, excess cohesion effect and alloy effect. Our study focuses on the calculation of the energy of segregation by molecular dynamics simulation for binary metallic alloys of FCC structure in the limit of infinitely diluted solution. The atomic interactions are described by a semi-empirical many-body potential of Finnis-Sinclair type. Mono-atomic surface segregation is studied for Ni (Ag), Cu (Ag), Ni (Cu) and Au (Ag), and for multi-segregation are two Ni (Ag) and Au (Ag). The segregation energies are strongest for surface planes. They decrease rapidly with distance from the surface. Ni (Ag) has the highest segregation energy. The multi atomic segregation is studied Ni (Ag) and Au (Ag). Segregation is favorable for (100) and (110) surface planes but unfavorable for the (111) plane.

Keywords: Segregation, Surface, Simulation, Molecular Dynamic, Semi Empirical Potentiel.

ملخص:

العديد من خصائص المعادن و السبائك تتعلق بالبنية و التركيب الكيميائي للعيوب. إن ظاهرة الانعزال السطحي و عند حدود الحبيبات كانت هدفا أساسيا لأبحاث نظرية و تجريبية مكثفة. تم تطوير نمذجة الانعزال السطحي مما أدى إلى ظهور قوى محرقة هي: قوى تأثير الحجم, قوى تأثير الفائص في الارتباط و قوى تأثير السبائك. تهتم هذه الدراسة بحساب طاقة الانعزال باستعمال المحاكاة العددية لديناميكا الجزيئات للسبائك المعدنية الثنائية, ذات بنية مكعبة ممرزة الوجوه, في حدود المحلول الغير متناهي الذوبانية. مثلت التفاعلات الذرية بنموذج للكمون الشبه تجريبي ذو N جسم من نوع فنييس سنكلار. الانعزال السطحي و حيد الذرة يدرس بالنسبة للسبائك Cu(Ag), Ni(Ag), Ni(Cu), Au(Ag). طاقات الانعزال تكون قوية و مفضلة بالنسبة للمستوي السطحي لكل السبائك, حيث تتناقص هذه الطاقات كلما ابتعدنا عن المستوي السطحي للسبيكة. من بين الأربع سبائك السابقة نسجل أكبر قيمة لطاقة الانعزال بالنسبة للسبيكة Ni(Ag) لان القوة المحركة الأساسية هي قوى تأثير الحجم. بالنسبة للسبيكتين Ni(Ag) و Au(Ag), الانعزال السطحي متعدد الذرات مفضل بالنسبة للمستويين (100) و (110), لكنه غير مفضل للمستوي الثالث (111).

الكلمات الدليلية : الانعزال, السطح, المحاكاة, ديناميكا الجزيئات, الكمون الشبه تجريبي.