



HAL
open science

Modélisations numériques en physique des matériaux

Laurent Proville

► **To cite this version:**

Laurent Proville. Modélisations numériques en physique des matériaux. Physique [physics]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2004. tel-00336021

HAL Id: tel-00336021

<https://theses.hal.science/tel-00336021>

Submitted on 31 Oct 2008

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

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

Modélisations numériques en physique des matériaux

Habilitation à Diriger des Recherches
de la Faculté des Sciences de St-Jérôme, Marseille

Laurent PROVILLE
Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA-Saclay
22/12/2004

Rapporteurs :

Olivier Thomas, TECSSEN, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme

Ricardo Lima, CPT, Faculté des Sciences de Luminy

Guy Tréglia, CRMCN, Faculté des Sciences de Luminy

Examineurs :

Michel Guttman, SRMP, CEA-Saclay

Yves Bréchet, LTPMC, Institut National Polytechnique de Grenoble

Jean-Marc Debierre, L2MP, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme

CV

Laurent PROVILLE

Né le 14/12/1967 - Vie maritale, 2 enfants

Adresse personnelle : 9 cour du marché Saint-Antoine, 75012 Paris

Adresse professionnelle : CEA-Saclay SRMP, 91191 Gif-sur-Yvette cedex

Homepage : www.laurent.proville.freesurf.fr

EXPERIENCES EN RECHERCHE

2002/04 Service de Recherche de Métallurgie Physique - CEA/Saclay

Chercheur CEA : Direction des Etudes Nucléaires - Département Matériaux pour le Nucléaire

2001/02 Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris - Université Paris 7

Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

Sujet : Croissance d'agrégats, en collaboration avec S. Rousset (GPS) , C. Ricolleau (LMCP)

2000/01 Groupe de Physique des Solides - Université Paris 6

Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

Sujet : Auto-Organisation de Surfaces Cristallines, en collaboration avec A. Ghazali et B. Croset (GPS)

1999/00 Laboratoire d'Etude des Microstructures - CNRS/ONERA

Stage Postdoctoral : Cinétique de microstructures dans les alliages, dirigé par A. Finel

1998/99 Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics - University of Cambridge(RU)

Stage Postdoctoral : Phonons anharmoniques, dirigé par R. S. MacKay

EXPERIENCES EN ENSEIGNEMENT

2001/02 Université Paris 7 - Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

Physique des ondes, Mathématiques en Licence

2000/01 Université Paris 6 - Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche

Thermodynamique et mécanique en préparation au concours d'entrée en médecine (PCEM)

Electrocinétique en DEUG

1995/98 Université d'Orsay - Monitorat

TP d'analyse par diffraction X en Maitrise

TD de Physique Statistique et Mécanique Quantique en DEUG

COLLABORATIONS ACTUELLES

- 1 - Physique des dislocations : D. Rodney (GPM2/ENSPG), G. Martin (CEA/Siège) et Y. Bréchet (LTPCM/ENSEEG)
- 2 - Cinétique de croissance de la surface $Cu/Cu(111)$: C. Barreteau (CEA/SPCSI), C. Marinica (CEA/SRMP)
- 3 - Groupement de Recherche (GDR) "Champ de phase" organisé par Y. Lebouar (LEM/CNRS/ONERA) et M. Plapp (LPMC/CNRS)

- 4 - Plate-forme logiciel SYNERGY : co-développement EDF-CEA

CONCOURS & DIPLOMES

2002 - **Concours CNRS CR1 section 05** - classé premier

Projet scientifique : Modèle de champ de phase pour les matériaux, réalisé avec A. Charai, O. Thomas, B. Pichaud, TECSN - Université Aix-Marseille III, Faculté des Sciences, Saint-Jérôme

1998 - **Thèse de Physique des Solides** (mention très honorable avec félicitations)

Titre : Structures polaroniques et bipolaroniques dans le modèle de Holstein Hubbard, dirigée par S. Aubry au Laboratoire Léon Brillouin CEA/Saclay, soutenue à l'Université d'Orsay Paris-Sud

1995 - **D.E.A de Physique des Particules, Physique Mathématique et Modélisation** de l'Université Marseille I (mention assez bien)

Stage de D.E.A au Laboratoire Léon Brillouin CEA/Saclay

1994 - **Agrégation de Sciences Physiques**

Troisième année à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan (ENS)

1993 - **Maitrise de Physique Fondamentale** (mention bien)

Seconde année à l'Ecole Normale Supérieure et Université Paris-Sud Orsay

1992 - **Licence de Physique Fondamentale** (mention très bien)

Première année à Ecole Normale Supérieure et Université Paris-Sud Orsay

REFEREE

Correspondant de Physical Review B et Physical Review Letter

PRIX

Fenia Berz Award : prix jeune théoricien remis à l'occasion du 19^{ème} congrès de la division matière condensée de l'European Physical Society se tenant à Brighton (7-11 Avril 2002).

PUBLICATIONS

Nombre de publications internationales : 11

Les travaux sont classés par thème scientifique. Pour chacun d'entre eux, on trouvera la référence complète ainsi que l'indice de citation (actualisé 2004, ISI web of Knowledge, auto-citations exclues).

Diffusion dans les solides

- 1 - L. Proville et A. Finel, *Kinetics of the coherent order-disorder transition in Al_3Zr* , Phys. Rev. B **64**, 054104 (2001), cité 6 fois.
- 2 - L. Proville, *Self-organization on (001) crystal surface*, Phys. Rev. B **64**, 165406 (2001), cité 5 fois.
- 3 - L. Proville, *Ordering of atomic mono-layers on a (001) cubic crystal surface*, Phys. Rev. Lett. **88**, 046102 (2002), cité 1 fois.
- 4 - S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex et L. Proville, *Atomistic mechanisms for the ordered growth of Co nano-dots on Au(788) : comparison of VT-STM experiments and multi-scaled calculations*, Surf. Science **559**, 47 (2004).

Théorie des dislocations

- 1 - E. Rodary, D. Rodney, L. Proville, Y. Bréchet et G. Martin, *Dislocation glide in model Ni(Al) solid solutions by molecular dynamics*, Phys. Rev. B **70**, 054111 (2004).

Structure électronique des supraconducteurs

- 1 - L. Proville et S. Aubry, *Mobile bipolaron in the adiabatic Holstein-Hubbard model*, Physica D **113**, 307 (1998), cité 16 fois.
- 2 - L. Proville et S. Aubry, *Small bipolarons in the 2-dimensional Holstein-Hubbard model. I The adiabatic limit*, EPJ B **11**, 41 (1999), cité 17 fois.
- 3 - L. Proville et S. Aubry, *Small bipolarons in the 2-dimensional Holstein-Hubbard model. II Quantum bipolarons*, EPJ B **15**, 405 (1999), cité 5 fois.
- 4 - L. Proville et S. Aubry, *Many polaron states in the Holstein Hubbard model*, J. Stat. Phys. **106**, 516 (2002), cité 0 fois.

Théorie des spectres vibrationnels

- 1 - L. Proville, *Two-phonon pseudogap in the Klein-Gordon lattice*, soumise à Europhysics letters (2004).
- 2 - L. Proville, *Biphonon in the Klein-Gordon lattice*, soumise à Phys. Rev. B (2004)

Autres publications

- 1 - L. Proville et S. Aubry, *Mobilité bipolaronique dans le modèle de Holstein-Hubbard à 2 dimensions*, congrès avec comité de lecture, Eds. R. Ribotta, Y. Pomeau, Editions Paris Onze, Orsay, 79 (1999).
- 2 - J. Dalla Torre, L. Proville et F. Willaime, *Les outils de modélisation et de simulation numérique à l'échelle atomique*, Les Clefs du CEA (2004).

COMMUNICATIONS ORALES ET POSTERS

Nombre total de communications orales : 17

Nombre de posters : 6

Conférences Invités

- 1) 25/30 mai 2003 - Atelier de printemps à Cargèse *Physique des Surface et Nanostructures* : Croissance sur surface solides : Modèles de champ de phase (invité par C. Barreateau)

Séminaires

- 1) 27 juin 2002 - Saint-Gobain Aubervilliers : Croissance sur surface solides : Modèles de champ de phase (invité par E. Söndegard)
- 2) 18 avril 2002 - Groupe de Physique des Matériaux (GPM) Rouen : Croissance en solution solide : Modèle de champ de phase (invité par D. Blavette)
- 3) 25 avril 2002 - Centre de Recherche sur les Mécanismes de Croissance Cristalline (CRMC2) Marseille : Croissance sur Surfaces Solides : Modélisations numériques (invité par P. Müller)
- 4) 28 mars 2002 - Laboratoire de Minéralogie Cristallographie de Paris (LMCP) Paris : Croissance sur Surfaces Solides : Modélisations numériques (invité par C. Ricolleau)
- 5) septembre 2001 - Service de Physique et Chimie des Surfaces et des Interfaces (SPCSI), CEA-Saclay : Auto-organisation de surfaces cristallines et de microstructures dans les alliages (invité par C. Barreateau)
- 6) juin 2001 - Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (L2MP), Université de St Jérôme Marseille : Auto-organisation de surfaces cristallines et de microstructures dans les alliages (invité par J.M. Debierre)
- 7) juin 2001 - Section de Recherche en Métallurgie Physique , CEA-Saclay : Auto-organisation de surfaces cristallines et de microstructures dans les alliages (invité par G. Martin)
- 8) mars 2001 - Institut Laue Langevin (ILL) Grenoble : Théorie de l'auto-organisation de surfaces cristallines (invité par P. Nozière)
- 9) février 2001 - Groupe de Physique des Solides (GPS) Paris : Théorie de l'auto-organisation de surfaces cristallines (invité par B. Croset)
- 10) avril 2000 - Laboratoire de Physique Quantique (LPQ), Université Paul Sabatier Toulouse : Théorie de Champ de phase pour Al_3Zr
- 11) septembre 1998 - Université d'Héraklion, Crète : Supermobile bipolaron in the 2D Holstein-Hubbard model (invité par G. Tsironis)

- 12) septembre 1997 - école d'été de Beg-Rohu, Quiberon : Mobilité bipolaronique dans le modèle de Holstein-Hubbard
- 13) juin 1997 - Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA-Saclay : Mobilité bipolaronique dans le modèle de Holstein-Hubbard
- 14) mai 1997 - Université de Lyngby, Danmark : Polaron Theory in the Holstein-Hubbard model (invité par Peter Christiansen)

Conférences et congrès

- 1) 28/31 août 2002 - 8^{ième} Journée de la matière condensée (JMC8) Marseille : Croissance sur surface solide
- 2) mars 1999 - Rencontre du non-linéaire, Institut H. Poincaré : Mobilité bipolaronique dans le modèle de Holstein-Hubbard à 2 dimensions

Posters

- 1) 12/17 septembre 2004 - Dislocation 2004, La Colle sur Loup : Molecular dynamics study of the dislocation glide in Ni(Al) solid solution
- 2) 31 mai 2001 - Journées Simulation Numérique Matière Condensée et Désordre : Théorie de l'auto-organisation des surfaces cristallines
- 3) mars 2000 - Rencontre du non-linéaire, Institut Henri Poincaré, Paris : Théorie de Cahn-Hilliard pour l'alliage Al_3Zr
- 4) septembre 1998 - CECAM workshop, Lyon (organisé par M. Peyrard) : Bipolaron supermobile dans le modèle de Holstein-Hubbard à 2D
- 5) juin 1998 - école du non-linéaire, Dijon (organisée par M. Remoissenet) : Structures bipolaroniques dans le modèle de Holstein-Hubbard à 2D
- 6) octobre 1998 - Euroconférence Anomalous Complex Superconductors, Crète : Supermobile bipolaron in the 2D Holstein-Hubbard model

Préface

Le document qui suit expose brièvement le contexte scientifique et les principaux résultats obtenus. Je remercie très sincèrement les collaborateurs associés à ces différents travaux. Je suis également très reconnaissant envers Serge Aubry pour m'avoir proposé comme récipiendaire du prix jeune chercheur Fenia Berz. Mes directeurs de stages postdoctoraux, Robert S. MacKay et Alphonse Finel m'ont également soutenu activement lors de la période d'après thèse, dont nombre de chercheurs connaissent les difficultés. Lors de mes deux années à l'Université de Jussieu en tant qu'attaché temporaire d'enseignement et de recherche, j'ai fait la connaissance de Abdelwahab Ghazali et de Bernard Croset, leurs encouragements et leurs conseils m'ont été précieux. La fin de cette période postdoctorale aurait pu m'amener à la faculté de Saint-Jérôme (Marseille), grâce à un projet scientifique élaboré avec le laboratoire de Thermodynamique, propriétés Electriques, Contraintes et Structure aux Echelles Nanométriques (TECSEN) et proposé au CNRS. Je remercie les membres du TECSEN qui ont pris part à ce projet. Je conclurai par exprimer mon enthousiasme à être chercheur permanent depuis septembre 2002, au Service de Recherche de Métallurgie Physique dirigé actuellement par Michel Guttmann.

Table des matières

Table des matières	vii
1 Résumé d'activité	1
1.1 Activité de recherche	1
1.1.1 Etude du glissement d'une dislocation en solution solide par dynamique moléculaire	1
1.1.2 Modélisation de la croissance de films métalliques par champ de phase et Monte Carlo cinétique : ATER au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Paris (LMCP)	2
1.1.3 Modèle de champ de phase pour l'auto-organisation de surface : ATER au Groupe de Physique des Solides	3
1.1.4 Modèle de champ de phase pour l'alliage Al_3Zr : stage postdoctoral au Laboratoire d'Etude des Microstructures	4
1.1.5 Calcul de phonons anharmoniques : stage postdoctoral au Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics	5
1.1.6 Mobilité des bipolarons dans les supraconducteurs : Thèse de doctorat	5
1.2 Activités d'enseignement	7
1.2.1 Agrégation de Sciences physiques et Monitorat	7
1.2.2 Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)	7
2 Modélisation mésoscopique en champ de phase	9
2.1 Introduction	10
2.2 Formalisme du champ de phase	11
2.3 Auto-organisation de surface	17
2.4 Etude en champ de phase de l'alliage Al_3Zr	23
2.5 Etudes prospectives en champ de phase	29
2.5.1 Cinétique de croissance d'un film métallique sur une surface	29
2.5.2 Couplage du champ de phase avec la dynamique d'amas	34
3 Modélisations atomistiques	37
3.1 Introduction	38
3.2 Modélisation du glissement d'une dislocation coin dans une solution solide modèle Ni(Al)	39
3.3 Modélisation par Monte Carlo cinétique de la croissance sur surfaces métalliques	46
3.4 Modélisation du spectre optique de réseaux anharmoniques	53
4 Conclusion	58

5 Articles	60
5.1 Article 1	60
5.2 Article 2	69
5.3 Article 3	81
Bibliographie	100

Chapitre 1

Résumé d'activité

1.1 Activité de recherche

1.1.1 Etude du glissement d'une dislocation en solution solide par dynamique moléculaire

En collaboration avec D. Rodney (GPM2/ENSPG), G. Martin (CEA-Siège), Y. Bréchet (LTPCM/ENSEEG)
Nombre de Publication : 1

La déformation plastique d'un métal est liée au déplacement de ses dislocations [1]. Une des techniques métallurgiques permettant de durcir les métaux consiste à incorporer à la matrice des défauts ponctuels, tels que des atomes de soluté. On utilise alors les propriétés d'alliage des espèces atomiques afin de former une solution solide. Ces défauts ponctuels ont pour effet de freiner le glissement des dislocations rendant ainsi la déformation plus difficile et par conséquent le métal plus dur. Différentes interactions entrent en jeu entre dislocations et défauts. Tout d'abord, les champs de contrainte et de déformation mutuels engendrent un travail qui peut être estimé dans le cadre de la théorie élastique linéaire. De plus, lorsque les atomes de soluté sont placés, dans le plan de glissement de la dislocation, le défaut visite le coeur de la dislocation lors du passage de celle-ci. Dans ce coeur les atomes sont particulièrement éloignés de leur configuration de cristal parfait. Afin d'estimer l'interaction entre le coeur de la dislocation et les défauts du plan de glissement, l'élasticité linéaire n'est alors plus appropriée car le coeur de la dislocation est le siège de distortions très importantes. Les propriétés du coeur peuvent cependant être modélisées par dynamique moléculaire [2]. Nous avons donc entrepris de réaliser ce type d'étude dans le cas d'une solution solide $Ni(Al)$, afin de déterminer le mécanisme de durcissement de ce type de matériaux. Dans cet alliage, la différence de taille entre les atomes Ni (matrice) et d' Al (soluté) implique une répulsion entre les atomes Al premiers voisins et une tendance à l'ordre de type $L1_2$. Ces propriétés sont convenablement reproduites par les potentiels utilisés.

Le modèle atomique a été développé lors de la thèse de E. Rodary. L'ajustement des potentiels effectifs (EAM), destiné à reproduire les interactions entre atomes du métal, a été réalisé à partir de données expérimentales sur l'alliage $Ni(Al)$ [3]. Les propriétés élastiques et l'énergie de faute d'empilement de $Ni(Al)$ sont approchées de façon raisonnable. Notre travail consiste à utiliser le modèle de dynamique moléculaire afin de caractériser le glissement d'une dislocation dans une solution solide aléatoire, concentrée à 3% atomique en Al .

Nous avons démontré que la formation des paires d'atomes de soluté induites lors du glissement de la dislocation constitue le principal frein au mécanisme de cisaillement d'une solution solide de type $Ni(Al)$. Dans la matrice de Ni , les paires de Al sont caractérisées par une répulsion à courte portée qui s'oppose à la formation de paires de Al . Le même effet est attendu dans le cas d'une attraction au lieu d'une répulsion. C'est alors la séparation des dimères qui constitue le principal mécanisme du durcissement chimique. Cette dernière

conjecture nous permettrait de généraliser nos résultats à de nombreux alliages. Les développements futurs de cette étude devraient porter sur la caractérisation de différents types d'obstacles : paires, triplets, et multiplets de taille plus importante.

1.1.2 Modélisation de la croissance de films métalliques par champ de phase et Monte Carlo cinétique : ATER au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Paris (LMCP)

En collaboration avec : C. Ricolleau (LMCP) et S. Rousset (GPS)

Nombre de publication : 1

Deux projets ont été menés lors de mon année au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie Paris (LMCP) en tant qu'ATER. Le premier d'entre eux concerne la croissance de films métalliques sur substrats amorphes. Les dépôts de métaux sur de tels substrats comme l'alumine ou la silice font l'objet de nombreuses applications industrielles, des pare-brises automobiles aux circuits intégrés. L'équipe de C. Ricolleau au LMCP a mené plusieurs études expérimentales sur ce sujet en partenariat avec ALCATEL. Notre objectif était d'étudier les différents types de croissance des films métalliques suivant la technique de dépôts, par évaporation thermique (TE) ou par ablation laser (PLD). Nous nous sommes concentrés sur le cas du Cobalt déposé sur l'alumine amorphe. Les résultats obtenus en PLD montrent que le Cobalt se répartit sur l'oxyde sous forme d'agrégats lorsque le dépôt est fait à température élevée (700 K). La taille des nano-particules varie entre $2nm$ et $20nm$ selon la quantité de cobalt déposée. Pour une taille supérieure à $5nm$, les particules sont légèrement aplaties dans la direction perpendiculaire au flux d'atomes incidents. Les particules de grand diamètre présentent une morphologie anisotrope selon le procédé de croissance utilisé : les agrégats sont plus aplaties par évaporation thermique que par ablation laser. L'angle de mouillage des agrégats de Co sur l'alumine reste très différent de la valeur d'équilibre. La cinétique de croissance est donc un paramètre important qui intègre à la fois le mode de dépôt et la diffusion des atomes sur une surface où coexistent plusieurs agrégats.

Nous avons tenté de développer un modèle théorique de champ de phase qui puisse décrire la croissance tri-dimensionnelle de plusieurs agrégats sur une surface. Les premiers résultats obtenus avec un modèle simple ont été encourageants. Il s'agit d'écrire un modèle continu de la diffusion du cobalt sur une surface d'oxyde et d'y combiner un apport pulsé ou continue de matière suivant le mode de dépôt. Du fait des difficultés théoriques à intégrer les spécificités d'une surface amorphe dans un modèle mésoscopique, cette étude est temporairement à l'arrêt. Nous espérons poursuivre et achever nos travaux dans le cadre du Groupement de Recherche (GDR) champ de phase, proposé cette année par Yann Lebouar (LEM/CNRS-ONERA).

La seconde étude menée au LMCP portait sur la réalisation d'un modèle de Monte Carlo Cinétique pour l'auto-assemblage de plots de Co sur la surface reconstruite $Au(788)$. Les nanostructures magnétiques (Co , Fe , Ni) ont des propriétés très intéressantes du point de vue technologique : stockage de l'information, capteur magnéto-résistif, etc ... Des études expérimentales par STM de la croissance du cobalt sur la surface reconstruite (788) de l'or montrent une croissance organisée en nano-structures de plots de cobalt sur un réseau rectangulaire ($dim : 3.5nm \times 7nm$). La désorientation de la surface vicinale, le taux de couverture en Co et la température permettent de contrôler l'arrangement des agrégats de cobalt. Expérimentalement, il est observé que l'arrangement des plots de cobalt dépend fortement de la température. Un dépôt à une température de $130K$ permet d'obtenir une structure de cobalt ordonnée, alors que si le substrat est porté à $341K$ l'arrangement des agrégats devient désordonné. Les études des surfaces vicinales de $Au(111)$ réalisées au GPS [4] ont permis de contrôler parfaitement la formation de substrats d'or nanostructurés. Ces surfaces vicinales stables et reconstruites génèrent alors un réseau de sites préférentiels de nucléation. La reconstruction $22X\sqrt{3}$ bien connue pour l' $Au(111)$ mono-domaine induit des lignes de fautes d'empilement qui traversent perpendiculairement les marches. Ainsi, ce substrat pré-structuré conduit à l'organisation de la croissance.

Comment diffusent les ad-atomes de Cobalt à la surface ? Suivent-ils les canaux formés par les dislocations de surface, ou sont-ils bloqués sur les marches en forme de dents de scie ? Afin de répondre, il était nécessaire d'établir au préalable un traitement théorique du processus de diffusion des atomes sur un substrat pré-structuré. Nous avons choisi de mettre en oeuvre une méthode de type Monte Carlo cinétique. Il s'agit d'un algorithme classique et particulièrement efficace lorsqu'il faut traiter l'évolution d'un grand nombre d'atomes avec une précision atomique. Les possibilités et les limites du Monte Carlo cinétique concernant la croissance d'agrégats en surface sont décrites dans Ref. [5]. La méthode de Monte Carlo cinétique permet de reproduire l'évolution de la surface vers l'état d'équilibre. Il s'agit d'effectuer une suite de processus stochastiques dépendant de la température et partant d'un état choisi de manière aléatoire. Les modifications possibles sont retenues avec une probabilité proportionnelle au facteur de Boltzman. Cette méthode simple permet d'obtenir de bons résultats si les paramètres sont correctement ajustés et si les processus déterminants sont pris en compte. Nous avons utilisé pour cela une approche multi-échelle [6] consistant à calculer par dynamique moléculaire relaxée le paysage énergétique des atomes de *Co* sur la surface *Au(778)*. Les barrières énergétiques ainsi évaluées ont été utilisées comme paramètres dans notre code de Monte Carlo cinétique. Nous avons ainsi obtenu des simulations numériques permettant de déterminer les processus importants pour la croissance de nano-plôts de *Co* auto-assemblés et de contrôler les effets de température et de flux.

La croissance contrôlée de plôts de *Co* sur *Au(788)* permet à l'équipe de S. Rousset d'étudier actuellement les propriétés magnétiques d'agrégats de taille nano-métriques [7].

1.1.3 Modèle de champ de phase pour l'auto-organisation de surface : ATER au Groupe de Physique des Solides

En collaboration avec B. Croset, A. Ghazali (GPS)

Nombre de publication : 2

La croissance de nanostructures sur surface est une technique prometteuse pour l'élaboration de nouveaux composants électroniques, électro-optiques ainsi que pour synthétiser des catalyseurs hétérogènes de haute performance. L'auto-organisation de mono-couche chimisorbée sur des surfaces cristallines permet de construire des masques sur lesquels la croissance sélective de nanostructures est organisée avec des tailles et des périodes régulières. Plusieurs équipes du Laboratoire du Groupe de Physique des Solides contribuent à une étude expérimentale de ce processus d'arrangement. Des analyses récentes de diffraction d'électrons lents (LEED) et de microscopie à effet tunnel (STM) ont établi une description précise de l'auto-organisation des systèmes *N/Cu(100)* et *O/Cu(110)*. Après craquage des molécules N_2 ou O_2 et activation des atomes, azote ou oxygène peuvent être distinctement chimisorbés à très basse pression, sur une surface de cuivre. Les mono-couches ainsi formées présentent des structures internes $c(2 \times 2)$ et $p(2 \times 1)$ respectivement, et leurs paramètres de maille diffèrent de ceux du cuivre nu. Les désaccords de maille peuvent atteindre jusqu'à 10%. Les contraintes élastiques dues à de tels désaccords entre agrégat et substrat génèrent des structures et des corrélations spatiales à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. En fonction du taux de recouvrement et de la température, les formes et l'arrangement de ces objets sont grandement modifiés.

Dans ce domaine de recherche, des études théoriques ont été menées par Marchenko [8] et Vanderbilt [9]. Toutefois, ces résultats méritent un approfondissement puisqu'ils ne donnent qu'une prédiction qualitative de l'état asymptotique du système et ce, dans des conditions très simplifiées par rapport aux expériences : la structure interne des agrégats est ignorée ; on postule que l'état du système se trouve sous forme de bandes dont on calcule la période. Les travaux réalisés au GPS ont permis de décrire la cinétique de l'auto-organisation de surface par un modèle de type Cahn-Hilliard développé dans les années 60 pour la métallurgie des alliages. Appliqué au surface, ce modèle standard décrit la séparation de phase pilotée par la cinétique de diffusion. Les

deux phases coexistantes à la surface peuvent aussi bien représenter deux types de facette qu'une mono-couche chimi-sorbée sur une surface cristalline nue. Dans le cadre de cette théorie continue, nous intégrons l'énergie élastique induite par les déformations du cristal sous-jacent via le calcul de la fonction de Green élastique. Nous retrouvons ainsi les résultats annoncés par Marchenko et Vanderbilt. Notre méthode permet en plus de décrire la cinétique de l'auto-organisation et de prendre en compte l'anisotropie élastique due aux symétries du cristal. On montre que ce dernier paramètre joue un rôle important dans l'arrangement des structures nanométriques. Nous avons publié les résultats obtenus pour une surface (100) d'un cristal cubique [10]. La séparation de phase est frustrée par les effets élastiques pour atteindre un état de surface stable présentant différentes structures en fonction des constantes élastiques. Dans le cas de la chimi-sorption sur une surface (100), les structures de surface présentent différents variants d'orientation ou de translation suivant les symétries de la mono-couche atomique. Une extension du modèle de Cahn-Hilliard a été réalisée afin de prendre en compte la croissance de ces variants [11]. Les résultats obtenus ont permis d'établir une comparaison qualitative avec le système $N/Cu(001)$ mais aussi d'annoncer les différentes nano-structures possibles suivant les symétries de la mono-couche et celles du cristal sous-jacent. Les recherches sur ce thème se poursuivent au GPS [12].

1.1.4 Modèle de champ de phase pour l'alliage Al_3Zr : stage postdoctoral au Laboratoire d'Etude des Microstructures

Directeur de stage postdoctoral : A. Finel (LEM)

Nombre de publication : 1

Au Laboratoire d'Etude des Microstructures (LEM), nos travaux ont porté sur la cinétique hors d'équilibre des microstructures dans les alliages Al_3Zr . L'intérêt de ces composés et de ses dérivés réside dans leur utilisation industrielle tant en aéronautique que dans l'industrie automobile. Les propriétés mécaniques des alliages sont particulièrement sensibles à la structure microscopique. En effet, les dislocations qui constituent le principal vecteur de la déformation plastique d'un métal, peuvent être bloquées par la présence de précipités au sein de la matrice. Le contrôle de la taille caractéristique et de la forme de ces inhomogénéités du métal est donc un enjeu important pour l'industrie. Techniquement, la trempe et le recuit sont couramment utilisés afin de modifier la microstructure. Du point de vue théorique, il s'agit de provoquer une transition de premier ordre depuis une solution solide, stable à haute température vers une phase ordonnée, stable à basse température. Le système évolue alors de manière à établir l'équilibre thermodynamique entre la phase initiale et la nouvelle phase. Des précipités de la nouvelle phase apparaissent dans une matrice de solution solide. Le blocage de la diffusion par une trempe rapide à température très basse permet de sélectionner la taille de ces précipités et donc la taille caractéristique de la microstructure.

Dans le cas spécifique de l'alliage Al_3Zr , des micrographies ont montré des précipités d'une phase ordonnée ($L1_2$) qui améliore la résistance mécanique de l'alliage. Thermodynamiquement instable, cette phase n'apparaît cependant pas dans le diagramme de phase de l'alliage. Le travail réalisé au LEM a permis d'évaluer cette propriété particulière de Al_3Zr . Des simulations numériques de la cinétique de transition de phase ont été développées suivant un modèle proposé par A.G. Khachaturyan [13, 14]. Cette approche permet de tenir compte des déformations locales, dues aux désaccords de maille entre les précipités et la matrice. Ces déformations induisent des interactions élastiques à longue portée. Ces interactions influent de façon essentielle sur la microstructure lors de la transition de phase.

Les calculs menés au LEM [15] expliquent les observations faites par microscopie électronique sur Al_3Zr . Nous avons mis en évidence que cette phase était favorisée par les effets élastiques du fait de son faible désaccord de paramètre de maille avec la solution solide. Cette phase métastable apparaît spontanément pour une température de recuit peu élevée. La phase thermodynamiquement stable (DO_{23}) apparaît après recuit à plus

haute température, avec une germination préférentielle sur la structure $L1_2$ pré-existante. Une étude expérimentale est actuellement menée par Yann Lebouar au LEM. Cette étude pourrait permettre de tester notre théorie.

1.1.5 Calcul de phonons anharmoniques : stage postdoctoral au Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics

Directeur de stage postdoctoral : Robert MacKay (DAMTP)

Nombre de publication : 2 (soumises cf. liste de publications)

Dans certains matériaux tels que les cristaux moléculaires [16] ou dans le diamant [17] ou l'hydrogène solide [18], les branches de phonons optiques ont une faible dispersion. L'anharmonicité du réseau se traduit alors par l'existence d'états liés de phonons [19, 20] qui se distinguent des superpositions linéaires d'états à un seul phonon. Différentes méthodes de spectroscopie ont mis en évidence les états liés à deux phonons, les biphonons, dans les cristaux moléculaires [16], l'hydrogène solide [18] et dans la phase a de certains hydrures métalliques [21]. Nous avons développé une méthode numérique, permettant de calculer ces états liés de phonon dans un modèle de Klein-Gordon non-linéaire. Il s'agit d'un modèle considérant un réseau régulier d'oscillateurs anharmoniques couplés. L'Hamiltonien du système est semblable aux modèles harmoniques présentés dans de nombreux ouvrages de matière condensée [22], à ceci près que les contributions non-quadratiques (usuellement négligées dans l'approximation harmonique) sont prises en compte. De façon générale, ces termes non-quadratiques dérivent simplement des interactions atomiques. Nos calculs permettent d'établir un lien théorique entre les analyses expérimentales de spectroscopie (infra-rouge, neutron, rayons X) et les interactions atomiques. Sur le plan théorique, dans la limite des hautes énergies, il devrait être possible d'établir l'équivalence entre les états liés de phonons quantiques et leurs pendants classiques, les modes localisés aussi appelés breathers [23].

1.1.6 Mobilité des bipolarons dans les supraconducteurs : Thèse de doctorat

Directeurs de Thèse : Serge Aubry (LLB)

Nombre de Publications : 4

Depuis la découverte des cuprates par J.G. Bednorz et K.A. Mueller [24], les propriétés électroniques remarquables de ces matériaux ont été abondamment étudiées dans l'espoir d'en comprendre les mécanismes et d'améliorer leur performances. Une préparation minutieuse de ces oxydes composés de plans CuO_2 structurés en millefeuilles entre des couches de composition variable (YCaBa_2 , HgBa_2 ...) permet en effet d'obtenir des échantillons qui conduisent un courant électrique sans dissipation à des températures de l'ordre de 100 Kelvin. Aucun autre matériau ne présente de telles propriétés, qui sont au demeurant très mal décrites par le modèle standard BCS de la supraconductivité pour les métaux, proposé par J. Bardeen *et al.* [25]. Par exemple, la faible densité électronique de trous (porteurs de charges) dans la phase supraconductrice induit un comportement isolant de Mott singulièrement différent des structures électroniques de type liquides de Fermi que l'on rencontre pour les métaux. Plusieurs théories ont déjà été développées avec des succès partiels. Par exemple, la théorie RVB de P.W. Anderson [26] décrit de façon satisfaisante les corrélations électroniques. Le modèle du bipolaron proposé par A.S. Alexandrov [27] permet quant à lui d'expliquer l'effet isotopique en tenant compte du couplage électron-phonon, à l'origine de la formation du bipolaron. Cependant le bipolaron, dans le modèle originel d'Alexandrov est une quasi-particule trop lourde pour se déplacer par effet tunnel et par conséquent pour permettre la supraconductivité. Le travail de thèse que j'ai mené avec S. Aubry au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay), s'intitule "Structures polaroniques et bipolaroniques dans le modèle de Holstein Hubbard". Le

modèle proposé par S. Aubry (modèle de Holstein-Hubbard) permet de tenir compte à la fois du couplage électron-phonon et de la répulsion entre électrons. Ainsi, pour un réseau à 2 dimensions (comme les plans CuO_2 des cuprates), et pour seulement deux électrons, nous avons montré que lorsque le couplage électron-phonon et la répulsion Coulombienne (de type Hubbard) participent de façon proportionnée, le bipolaron peut se déplacer par effet tunnel. Outre sa faible masse effective, la paire électronique que constitue le bipolaron possède une énergie de liaison pouvant atteindre plus de cent Kelvin. Le bipolaron est alors à la fois mobile et résistant. Nos résultats, bien que limités au cadre d'un modèle à deux électrons, nous ont permis d'ouvrir de nouvelles perspectives [28, 29, 30] sur la supraconductivité des bipolarons en montrant que le tunneling d'un bipolaron était possible autour de 100K.

Un intense effort de modélisation des matériaux supraconducteurs à haute température est encore poursuivi actuellement. On notera par exemple les travaux récents d'Alexandrov [31] sur la mobilité des bipolarons ainsi que le calcul du diagramme de phase à densité électronique finies pour les modèles de Holstein-Hubbard [32] et de Hubbard [33]. Le dernier montre une remarquable similitude avec celui des cuprates.

1.2 Activités d'enseignement

Mes activités d'enseignement se présentent en deux volets, en premier lieu un apprentissage pédagogique lors de la préparation de l'Agrégation de Sciences Physiques à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Cachan, suivie d'un monitorat de 3 ans ; en second lieu, une pratique professionnelle de deux années en tant qu'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à plein temps à l'université de Jussieu.

1.2.1 Agrégation de Sciences physiques et Monitorat

- Préparation de l'Agrégation (1993/1994)

La préparation du concours de l'agrégation comporte une part importante de présentations orales de leçons de physique et de chimie, et des séances de travaux pratiques. L'objectif est de préparer un cours de niveau classe préparatoire en 4 heures, puis de présenter le résultat oralement devant une assemblée constituée des élèves de la préparation et d'un professeur de classe préparatoire, spécialisé sur le sujet traité et chargé de nous juger et de corriger les éventuels erreurs de pédagogie. Le cours doit être présenté sous la forme d'une leçon d'une heure et doit comporter l'ensemble des points fondamentaux relatifs à un sujet. L'équivalent de ce même cours en classe préparatoire réelle nécessite plusieurs séances. Les sujets sont choisis parmi des matières variées : électromagnétisme, mécanique thermodynamique, optique et acoustique, chimie organique et minérale. Les leçons de chimie devaient impérativement comporter une expérience de démonstration. En plus des leçons, des séances de travaux pratiques devaient également être simulées devant le même type d'auditoire après 4 heures de préparation. L'exercice consistait à mettre en place le matériel adéquate, à réaliser une série d'expériences de démonstration illustrant le sujet, puis à réaliser une acquisition de données sur une de ces expériences afin de démontrer une loi de physique propre au sujet. La direction de la préparation était assurée par Mireille Tadjeddine (ENS-Cachan).

- Monitorat à l'Université d'Orsay, Paris 11 (1995/1998)

Afin de valider l'agrégation obtenue en juin 1994, j'ai effectué un monitorat à l'Université d'Orsay. Ce monitorat était assuré parallèlement à mes travaux de thèse. Ainsi, j'eus l'occasion de diriger des travaux pratiques de physique statistique pour des étudiants de Maîtrise de physique fondamentale (responsable J. Cordier), ainsi que des travaux pratiques de physique des rayons X et de cristallographie, également pour des élèves de Maîtrise (responsable J.P. Lauriat, LURE - Orsay). Les travaux pratiques de physique statistique avaient pour objet d'effectuer des mesures de thermo-couple et de conductivité électrique d'un semi-conducteur en fonction de la température. L'acquisition de donnée était réalisée par micro-ordinateur. Les travaux pratiques de physique des rayons X et de cristallographie avaient pour objectif de montrer aux étudiants de Maîtrise plusieurs points : la diffraction Thomson des rayons X, la loi de Bragg, l'effet Compton ainsi que les méthodes classiques de cristallographie telle que le Laue et le Debye Sherrer. Les clichés photographiques étaient alors développés et analysés sur place.

1.2.2 Attaché temporaire d'enseignement et de recherche (ATER)

- Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (premier semestre 2000/2001)

Durant cette première année en tant qu'ATER, j'ai été enseignant de travaux dirigés en classe préparatoire au Concours d'entrée à l'Ecole de Médecine (PCEM) de l'Hôpital Saint-Antoine (Paris). Au cours de ce premier semestre, 96 heures ont été consacrées à l'enseignement intensif des bases de la thermodynamique, de la mécanique du point, de la mécanique des solides et des fluides, et de l'électromagnétisme (responsable Jacques

Treiner). L'année de PCEM débouche sur un concours extrêmement sélectif où les résultats à l'épreuve de physique bénéficie d'un coefficient important. Les élèves étaient donc particulièrement motivés et exigeants sur la qualité des corrections des exercices. La préparation de ces travaux dirigés devait être soignée et m'a permis de mettre en pratique les acquis de l'agrégation.

- Université Pierre et Marie Curie, Paris 6 (deuxième semestre 2000/2001)

Le second semestre fut partagé entre des séances de travaux dirigés et de travaux pratiques, d'un total de 110 heures sur l'électrocinétique en DEUG MIAS (responsable Marie-Françoise Quinton). Le manque de motivation des élèves a nécessité d'adapter et de réorienter le cours à plusieurs reprises. Malgré de nombreuses tentatives pour utiliser des jeux électroniques et pour écouter des baladeurs lasers durant les travaux dirigés, le programme a été respecté et les séances se sont déroulées correctement et dans une bonne ambiance.

- Université Denis Diderot, Paris 7 (2001/2002)

La totalité de mes heures d'enseignement a été placée au premier semestre de l'année scolaire et répartis comme suit :

- 28 heures de TD de mathématiques en Licence de physique (responsable Marianne Debauche) ;
- 28 heures de TD et 60 heures de TP de physique des ondes (responsable Christophe Sauty) ;
- 28 heures de cours et 28 heures de TD de mécanique des solides (responsable Yves Delaval).

Chaque semaine, des réunions pédagogiques visant à la préparation des TP et des TD ont eu lieu avec les enseignants des différents modules. Ce travail de groupe m'a permis d'améliorer mes techniques de préparation et d'établir des contacts avec des collègues de disciplines scientifiques différentes.

Ainsi, par une pratique de plusieurs années d'enseignement depuis l'agrégation, j'ai acquis une expérience significative à l'Université.

Chapitre 2

Modélisation mésoscopique en champ de phase

C'est un port, l'un des plus beaux du bord des eaux... Les chameaux portant leur faix vers les mahonnes d'au-delà nos mers, sans le savoir, marchent vers lui.

Albert Londres, Marseille porte du sud

2.1 Introduction

Une introduction chronologique sur la théorie de champ de phase nécessite que l'on rappelle l'approche phénoménologique de L.D. Landau pour la physique statistique des transitions de phase [34, 35, 36]. Cette approche repose sur plusieurs postulats. Dans un premier temps, un champ η , aussi appelé paramètre d'ordre, est défini tel que sa valeur, ainsi que ses dérivées spatiales en un point représentent l'état du système à un instant donné t . Un autre fondamental de la théorie de Landau est que les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie, l'entropie et leurs combinaisons comme l'énergie libre du système peuvent être développées par rapport au champ η et ses dérivées spatiales. L'évolution temporelle du système peut alors être déduite [37] de son énergie libre de façon à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint asymptotiquement. Le paramètre d'ordre est en fait lié à l'approximation de champ moyen appliqué à une grandeur physique du système. Par exemple, dans les composés ferro-magnétiques une moyenne spatiale sur les moments magnétiques atomiques permet de définir le champ d'aimantation. De la même façon, pour les supraconducteurs conventionnels le paramètre d'ordre est lié à la densité électronique des paires de Cooper. Pour les changements d'états tels que liquide/solide, η peut être défini à partir de la densité locale des phases en présence. L'approche de Landau permet de déterminer les quantités fondamentales d'une transition de phase, mesurables expérimentalement : la température critique, l'ordre de la transition de phase ainsi que les exposants critiques. Selon les phénomènes physiques considérés, on retrouve également des quantités spécifiques telle que la longueur de pénétration de champ magnétique dans les supraconducteurs. C'est en 1954 [37] que la dépendance du paramètre d'ordre par rapport au temps fut introduite dans le cas de la transition Λ de l'hélium liquide. La relaxation du paramètre d'ordre était supposée suivre une loi de formulation simple du type :

$$\frac{d\eta}{dt} = -\gamma \frac{d\Omega}{d\eta}(\eta) \quad (2.1)$$

où γ est un paramètre constant et $\Omega(\eta)$ est l'enthalpie libre de Gibbs.

Une restriction notable de la théorie apparaît clairement lorsque l'apparition d'une nouvelle phase est contrôlée par des fluctuations de taille inférieure à l'échelle sur laquelle est réalisée l'opération de moyenne qui définit le paramètre d'ordre η . C'est le cas lorsque le système est proche d'une instabilité absolue, la taille critique de germination de la phase stable au coeur de la phase presque instable est alors de taille atomique et la définition d'une moyenne à une échelle supérieure ne vaut plus, dans la mesure où celle-ci ne peut plus rendre compte de l'état réel du système. Néanmoins, dans un cadre très large, la théorie de Landau s'avère efficace et permet d'établir des lois de comportement fiables par rapport aux expériences. Pour les développements de ce type d'approche et les résultats qu'ils ont permis d'obtenir en physique du magnétisme et des supraconducteurs, A. A. Abrikosov et V. L. Ginzburg ont récemment été lauréats du prix Nobel [38].

Dans le domaine de la métallurgie, il convient également de rappeler les travaux de J. W. Cahn et J. E. Hilliard [39] qui nous serviront de base. Leur théorie, dont les postulats sont similaires à ceux de Landau, s'applique en effet aux matériaux condensés (solides et liquides) où la diffusion atomique est le processus contrôlant l'évolution et l'apparition d'une nouvelle phase. Lors de la trempe d'un métal, l'apparition de cette nouvelle phase, sous forme d'inclusions microscopiques au coeur du métal a un intérêt technologique important puisqu'elle induit la formation d'obstacles s'opposant au glissement des dislocations (voir section 3.2), vecteurs de la déformation plastique. Il en résulte un durcissement du métal et donc une meilleure résistance aux contraintes externes. Dans leur étude de 1958 [39], Cahn et Hilliard proposent plusieurs méthodes afin d'évaluer l'énergie libre d'une solution binaire inhomogène. La caractérisation de l'inhomogénéité est alors réalisée via la concentration locale de l'espèce atomique minoritaire c . Cette concentration joue le rôle de champ de phase puisqu'elle décrit en tout point du système la population atomique. Les développements des techniques de champ de phase en métallurgie physique ont permis d'intégrer les effets de contraintes élastiques qui s'étendent au sein du ma-

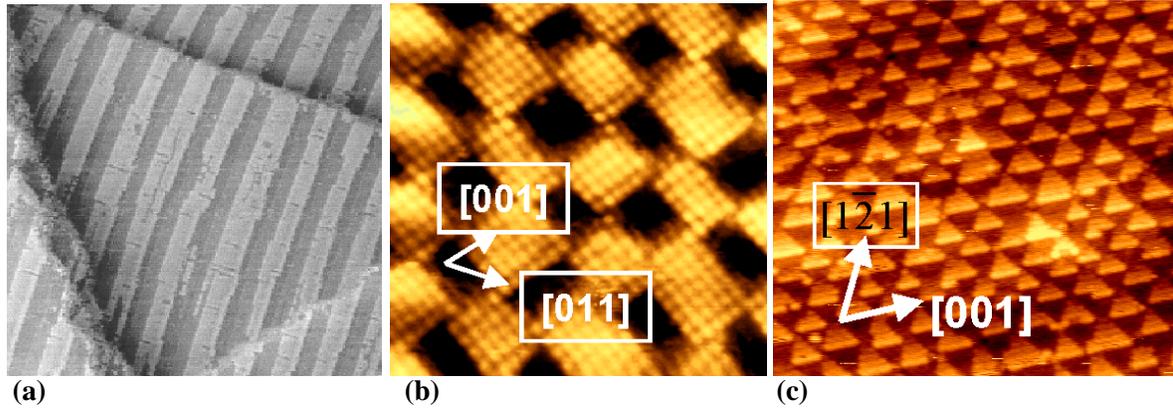


FIG. 2.1 – Clichés de microscopie par effet tunnel à balayage (STM) de surfaces composées (a) $O - Cu(110)$ (b) $Br - Cu(210)$, (c) $Br - Cu(100)$. Le cliché (a) a été réalisé par K. Kern *et al.* [40]. Les images (b) et (c) ont été obtenues par J. B. Pethica *et al.* [41].

tériau lorsque des inhomogénéités y apparaissent [14]. Ce formalisme a servi de base à notre étude en champ de phase sur les surfaces auto-organisées. Dans ce cas précis, la diffusion atomique en surface est influencée par la répartition des contraintes élastiques dues aux tensions de surface (figures 2.1 et 2.2). Nos travaux [10, 11] (voir également article No. 5.1) ont montré que la combinaison de la diffusion et du champ de déformation élastique conduit la surface vers un état stationnaire, stable ayant une structure régulière, et que cet état de la surface peut être radicalement modifié suivant les propriétés élastiques du matériau. Ces résultats seront présentés dans la section 2.3 après une introduction au formalisme du champ de phase (section 2.2). Les calculs réalisés sur l'alliage $Al - Zr$, faisant appel à un formalisme similaire à celui de l'auto-organisation, seront également rappelés dans la section 2.4. Des études complémentaires en cours seront évoquées en section 2.5.

2.2 Formalisme du champ de phase

Nous commencerons par rappeler le formalisme général permettant d'évaluer l'énergie libre d'un matériau de composition non homogène, proposé par J. W. Cahn et J. E. Hilliard [39]. Dans un second temps, nous détaillerons également les équations cinétiques hors d'équilibre pour la diffusion atomique.

Considérons, par exemple un système dont la composition aux environs du point \vec{r} est fixée par $\eta(\vec{r}, t)$ où t indique le temps. Le système est repéré par les coordonnées cartésiennes usuelles, x_1 , x_2 et x_3 tel que $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$. La grandeur $\eta(\vec{r}, t)$ est une grandeur intensive et nous considérons cette grandeur et ses dérivées, continues et indépendantes. L'énergie libre locale f est également supposée continue et dérivable. Nous pouvons ainsi développer f en une série de Taylor par rapport à η et à ses dérivées :

$$\begin{aligned}
 f(\eta, \frac{\partial \eta}{\partial x_i}, \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j}, \dots) &= f_0(\eta) + \sum_i L_i \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \\
 &+ \sum_{i,j} K_{i,j}^1 \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j} + \sum_{i,j} K_{i,j}^2 \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_j} \dots
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

où les L_i , $K_{i,j}^1$ et $K_{i,j}^2$ sont les coefficients du développement. Ce développement de fonctionnelle énergie libre doit respecter les symétries du système. Pour un système isotrope, de symétrie cubique ou carré, f doit donc

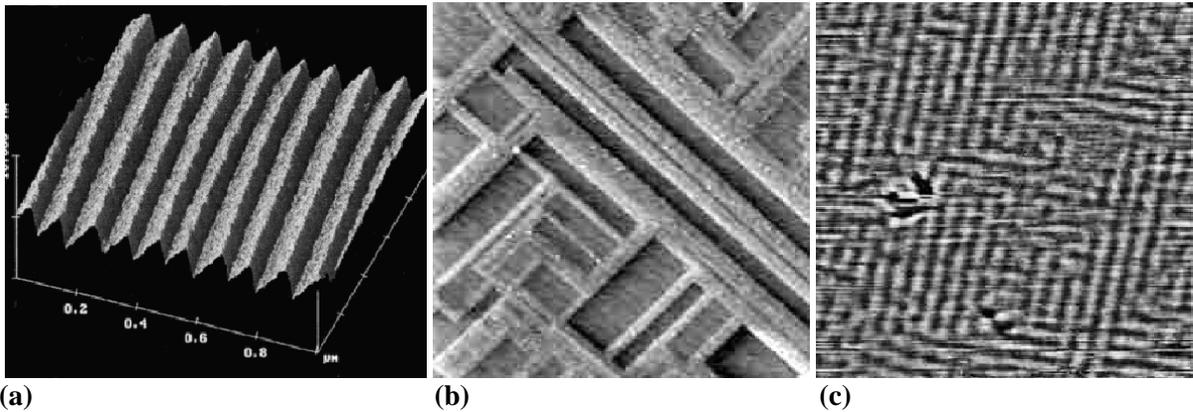


FIG. 2.2 – Clichés de microscopie par effet tunnel à balayage STM (a) d’une surface facettée de Si , et de surfaces composées (b) $O - NiAl(100)$ et (c) $Ir - Cu(100)$ obtenues par H. Niehus *et al.* [42].

être invariante par transformation de x_i en $-x_j$ ainsi que par la transformation de x_i en x_j . Le développement Eq.2.2 est donc réduit à

$$f(\eta, \dots) = f_0(\eta) + K^1 \Delta \eta + K^2 (\nabla \eta)^2 \dots \quad (2.3)$$

L’intégration de $f(\eta, \dots)$ permet d’exprimer l’énergie libre totale du système S :

$$F(\eta) = \int_S [f_0(\eta) + K^1 \Delta \eta + K^2 (\nabla \eta)^2 \dots] d\vec{r} \quad (2.4)$$

Une intégration par partie du terme $(\nabla \eta)^2$ permet de réduire cette expression à la forme suivante

$$F(\eta) = \int_S [f_0(\eta) + K(\nabla \eta)^2] d\vec{r} \quad (2.5)$$

S représente la taille de l’échantillon et $K = K^2 - \frac{dK^1}{d\eta}$. Nous obtenons ainsi une formulation où apparaît la contribution de deux termes, le premier est l’énergie libre d’une partie homogène du système de composition fixée par η et le second est l’énergie de gradient due à la variation spatiale de la composition. La fonctionnelle f_0 peut elle-même être développée comme un polynôme de η . La forme de ce développement est liée au diagramme de phase du système et plus particulièrement à ses transitions de phase, comme il ressort de la théorie de L. D. Landau [35].

Nous choisissons de considérer un système fermé tel que

$$\tau = \frac{1}{S} \int_S \eta(r, t) d\vec{r} \quad (2.6)$$

où S représente à la fois la taille totale de l’échantillon et le système lui-même. On dit alors que η est un paramètre d’ordre conservé. Si nous supposons qu’au sein du système peuvent coexister deux phases différentes, caractérisées par deux valeurs distinctes du paramètre d’ordre η , alors on peut se ramener au cas simple d’une fonctionnelle f_0 dont la forme est un double puits. Par exemple, $f_0 = \omega(\eta^2 - 1)^2$ pour laquelle une phase est décrite par la valeur $\eta = -1$ et l’autre par $\eta = 1$. La minimisation de F en tenant compte de la contrainte sur η fait apparaître un facteur de Lagrange que l’on nomme usuellement potentiel chimique. Le système est à

l'équilibre thermodynamique lorsque ce potentiel chimique est constant sur l'ensemble de l'échantillon. Dans le cas simple d'une interface plane entre les deux phases, il est possible de résoudre analytiquement l'équation d'équilibre entre les deux phases. Le potentiel chimique est donné par :

$$\frac{\delta F}{\delta \eta} = \mu_0(T, \tau). \quad (2.7)$$

En introduisant l'expression proposée pour f_0 dans cette équation, on montre après dérivation fonctionnelle que

$$4\omega\eta(\eta^2 - 1) - K\Delta\eta = \mu_0(T, \tau). \quad (2.8)$$

On résoud cette équation sans second membre pour une interface plane orthogonale à la direction x_1 :

$$\eta = \tanh(\beta(x_1 - b)) \quad (2.9)$$

avec $\beta = \sqrt{2\omega/K}$. Le paramètre b définit la position de l'interface qui peut être ajustée de façon à vérifier l'équation 2.6. En conséquence, l'expression $\eta = \tanh(\beta(x_1 - b))$ est solution à condition que $\mu_0(T, \tau)$ soit identiquement nul, résultat qui peut également être retrouvé par la construction de la tangente [39] pour l'énergie libre f_0 que nous avons choisie. L'avantage de cet exemple est de montrer clairement les propriétés d'une interface entre les deux phases. Cette interface s'étend sur une largeur de l'ordre de $\sqrt{K/(2\omega)}$. Plus le coefficient de gradient K est important, plus l'interface sera étendue. On parle alors d'interface diffuse. A l'équilibre l'équipartition de l'énergie entre le terme de gradient et l'énergie libre f_0 permet de réduire la densité d'énergie à l'expression $K(\nabla\eta_{eq})^2/2$ qui, une fois intégrée par rapport à x_1 , à la traversée de l'interface, nous donne le coût énergétique d'une interface plane : $I = 2/3\sqrt{2\omega K}$.

Si le système considéré est hors d'équilibre, alors le potentiel chimique μ , défini par la dérivée fonctionnelle $\delta F/\delta\eta$, varie avec \vec{r} . Le flux de matière \vec{J} qui tend donc à ramener le système à l'équilibre peut être évalué au premier ordre comme étant opposé aux dérivées spatiales de μ . Dans un milieu isotrope ou de symétrie cubique (ou carrée), on peut donc écrire :

$$\vec{J} = -M\vec{\nabla}\left(\frac{\delta F}{\delta \eta}\right) \quad (2.10)$$

avec M étant le facteur de mobilité. Ce dernier dépend de la température et plus généralement des conditions extérieures et en particulier de τ . Ce coefficient peut être exprimé d'après la théorie de la réponse linéaire pour de faibles perturbations autour de la solution constante, $\eta = \tau$. Cependant, il n'existe pas de forme générale pour M . La conservation de η implique localement que les variations temporelles de η vérifient l'équation suivante :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (2.11)$$

Un développement perturbatif autour de la solution constante $\eta = \eta_0$ comprise entre -1 et 1 permet de mettre en évidence l'existence d'une instabilité, dite instabilité spinodale [43] pour les valeurs de η_0 telles que $d^2 f_0/d\eta^2(\eta_0) < 0$. Dans les limites du bi-phasage, en deça ou au delà des limites de la décomposition spinodale, la solution uniforme est stable et ce sont les fluctuations thermiques qui contrôlent la séparation de phase. Or ces fluctuations ne sont pas du tout prises en compte dans le formalisme précédent. Un moyen simple consiste à introduire de manière *ad hoc* des fluctuations dans l'équation d'évolution Eq.2.11. C'est ce que propose A. Khachatryan [14] en appliquant un parallèle avec la théorie du mouvement Brownien proposée par H.E. Cook [44]. Le développement de Cook permet de réécrire l'équation 2.7 sous la forme suivante :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \psi(r, t) \quad (2.12)$$

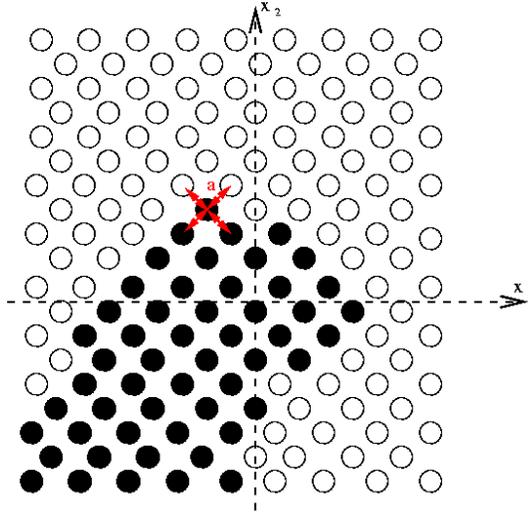


FIG. 2.3 – Schéma décrivant une surface comportant des sites d'adsorption (cercles vides) et des atomes adsorbés (cercles noirs). Les flèches pointent vers les sites premiers voisins d'un atome adsorbé.

où ψ est un terme stochastique assurant des variations de η conformes aux fluctuations thermiques à l'équilibre :

$$\langle \psi(r,t)\psi(r',t') \rangle = -2Mk_B T \delta(t-t') \delta\delta(r-r') \quad (2.13)$$

Nous envisageons maintenant une description de type solution régulière [39], moins générale que celle proposée précédemment mais qui permet d'étendre la validité du champ de phase à l'échelle atomique. Nous choisissons de présenter cette approche dans le cas d'une surface sur laquelle a été déposé au préalable un certain nombre N_{at} d'atomes (figure 2.3). Notons N_{ads} le nombre de site d'adsorption que présente notre surface. Nous choisissons d'orienter la direction du repère de coordonnées tel que x_3 soit la normale sortante à la surface. Nous supposons que la répartition des sites respecte une symétrie carrée. Le taux de couverture est défini par $\tau = N_{at}/N_{ads}$. Nous définissons le taux d'occupation $\theta(x_1, x_2, t)$ à l'instant t d'un site d'adsorption de coordonnées (x_1, x_2) par $\theta = 0$, si le site est vide et $\theta = 1$, si ce site est occupé par un atome. La moyenne temporelle de θ , estimée sur une durée Λ est notée $\eta(x_1, x_2, t)$:

$$\eta(x_1, x_2, t) = \frac{1}{\Lambda} \int_t^{t+\Lambda} \theta(x_1, x_2, t') dt' \quad (2.14)$$

Nous supposons qu'il soit possible de choisir Λ , à la fois négligeable devant le temps caractéristique d'évolution vers l'équilibre et suffisamment important comparé aux processus atomiques élémentaires. Dans notre cas, ce processus est le saut d'un atome entre deux sites, usuellement caractérisé par un temps $\nu_0^{-1} \exp(\Delta E/k_B T)$ où ν_0 est une fréquence d'essais de l'ordre de la picoseconde et ΔE est la barrière énergétique à franchir afin de passer d'un site à l'autre. La quantité ΔE dépend essentiellement des interactions entre atomes (voir section 3.3). Si nous restreignons notre information sur un site à la quantité η . Le coup énergétique des liaisons pendantes autour d'un site peut être comptabilisé comme étant proportionnel à la probabilité de trouver un site occupé à coté d'un site vide, soit $\eta(x_1, x_2)(1 - \eta(x'_1, x'_2))$, où (x_1, x_2) et (x'_1, x'_2) désignent deux positions voisines du réseau de sites d'adsorption. Le coefficient de proportionalité est noté Ω , homogène à une énergie. Le coup

énergétique des liaisons pendantes autour du site (x_1, x_2) peut alors s'écrire :

$$E(x_1, x_2, t) = \Omega \sum_{x'_1, x'_2} \eta(x_1, x_2) (1 - \eta(x'_1, x'_2)) \quad (2.15)$$

Si notre échelle de temps, Λ est suffisamment grande, le taux d'occupation moyen d'un site η varie continuellement et peut être développé en série par rapport au variable d'espace :

$$\eta(x'_1, x'_2, t) = \eta(x_1, x_2, t) + (x'_i - x_i) \frac{\partial \eta}{\partial x_i} + \frac{1}{2!} (x'_i - x_i)(x'_j - x_j) \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j} \dots \quad (2.16)$$

où l'on utilise la règle de somme implicite. Sur un réseau de symétrie carrée, pour lequel a est la distance entre premiers voisins, l'équation 2.16 peut être écrite :

$$\eta(x'_1, x'_2, t) = \eta(x_1, x_2, t) + \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.17)$$

où le terme de dérivée simple disparaît du fait des symétries. Si v est le nombre de sites premiers voisins, l'énergie par site peut être estimée en remplaçant $\eta(x'_1, x'_2)$ par l'expression 2.17 dans l'équation 2.15 :

$$E(x_1, x_2, t) = \Omega v \eta (1 - \eta) - K \eta \Delta \eta \quad (2.18)$$

où $K = \Omega v \frac{a^2}{2}$. Le fait d'avoir effectué une moyenne afin de décrire l'état d'un site n'est pas neutre car il implique une perte d'information sur la configuration réelle. Cette perte d'information peut être quantifiée par la forme usuelle de l'entropie configurationnelle sur un site :

$$S(x_1, x_2, t) = k_B T (\eta \ln(\eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)). \quad (2.19)$$

Réunissant les deux contributions, énergie chimique $E(x_1, x_2, t)$ et entropie $S(x_1, x_2, t)$ afin d'évaluer l'énergie libre par site, nous trouvons donc :

$$f(\eta) = \Omega v \eta (1 - \eta) - k_B T (\eta \ln(\eta) + (1 - \eta) \ln(1 - \eta)) - K \eta \Delta \eta \quad (2.20)$$

ce qui nous permet de retrouver une fonctionnelle f similaire à celle introduite précédemment (équation 2.3). En particulier, on trouve une contribution homogène f_0 sous la forme d'un double puits (pour des valeurs de $k_B T$ du même ordre que Ω). On trouve également une contribution inhomogène proportionnelle à $\eta \Delta \eta$ qui correspond à un $\nabla^2 \eta$ (après intégration par partie sur l'ensemble de la surface). Cette approche permet de relier les coefficients de la fonctionnelle f à des grandeurs atomiques : énergie de liaison, nombre de premiers voisins, distances entre ces mêmes voisins. De même le flux de matière et l'équation de conservation peuvent être évalués suivant cette approche sur réseau atomique. On retrouve alors des équations d'évolution similaires aux équations 2.10 et 2.11. Le modèle est alors équivalent à un modèle de champ moyen sur réseau [45]. La forme 2.20 de la fonctionnelle énergie libre présente cependant l'inconvénient d'être singulière en $\eta = 0$ et $\eta = 1$. C'est pourquoi, dans nos calculs numériques, nous préférons utiliser un polynôme dont les coefficients sont ajustés de façon à reproduire au mieux $f_0(\eta)$.

L'évolution cinétique d'une surface, modélisée par le formalisme précédent reproduit correctement les divers comportements possibles dans le domaine de validité de nos approximations. On distingue en particulier en fonction du taux de recouvrement τ de la surface et de la température : le stade de germination croissance, l'instabilité spinodale, la coalescence et la coagulation. On remarque que le régime de coalescence se caractérise bien par une variation de la taille critique des domaines, de la forme $at^{1/3} + b$, comme le prédit la théorie Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW) du murissement de Ostwald [46]. En effet, au temps long, la surface atteint un régime quasi-stationnaire où seuls subsistent quelques amas de tailles importantes et dont les plus gros croissent aux dépens des plus petits, la limite entre grand et petit variant avec le temps comme le prédit la loi LSW (voir figure 2.4).

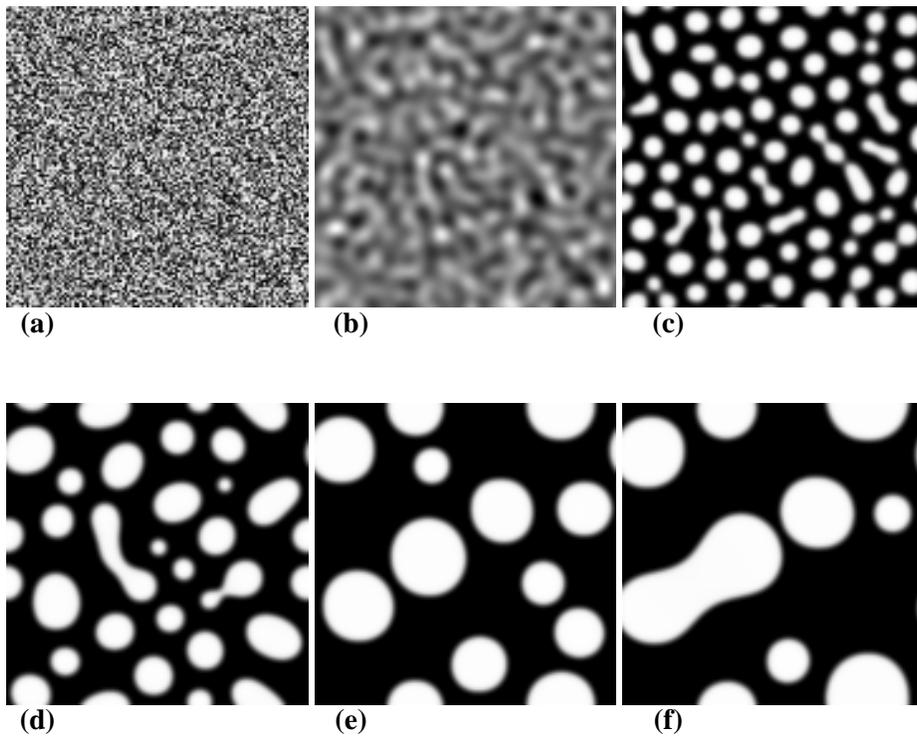


FIG. 2.4 – Evolution cinétique dérivée des équations 2.10 et 2.11 pour une surface de taux de recouvrement moyen $\tau = 0.3$ (défini dans le texte). Les temps de simulation correspondant aux images, en unité arbitraire, sont (a) instant initial, (b) $t = 16$, (c) $t = 160$, (d) $t = 1120$, (e) $t = 8 \times 10^3$ et (f) $t = 1.6 \times 10^4$.

2.3 Auto-organisation de surface

L'auto-organisation de surface est un phénomène étudié abondamment sur le plan expérimental car il permet de produire des surfaces ayant la forme de masque dont les motifs sont de l'ordre du nano-mètre [40, 41, 42]. Ces surfaces sont envisagées comme applications technologiques, par exemple pour l'élaboration de catalyseurs hétérogènes ayant un rendement réactif important [47].

Le calcul analytique de V. I. Marchenko [8] permet de définir un modèle simple, contenant les ingrédients élémentaires de l'auto-organisation de surface. Ce modèle détermine analytiquement l'état stable d'une surface présentant un facettage suivant une direction. Nous présentons brièvement ce travail afin d'introduire de manière simple le formalisme du calcul élastique qui nous sera nécessaire par la suite afin de traiter un cas plus complexe. On utilise les mêmes notations que dans la partie précédente. Les deux types de facettes traités dans cet exemple sont identifiés aux deux phases dont nous venons de discuter et auxquelles nous avons associées les valeurs $\eta = 0$ et $\eta = 1$. On note également I le coût énergétique par unité de longueur d'une interface entre ces deux phases.

Nous supposons que chaque facette implique une tension de surface différente, notée $\beta_{i,j}^p$ où $(i, j) \in (1, 2, 3)$ sont les indices de coordonnées et $p = 0$ ou $p = 1$ indique de quel type de facette il s'agit. On remarque que les $\beta_{i,3}^p$ sont nuls, puisque la tension de surface ne dépend que des coordonnées de surface : (x_1, x_2) . L'équilibre mécanique de l'échantillon implique les équations usuelles de la théorie élastique [48] :

$$\frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_i} = 0 \quad (2.21)$$

pour le volume et

$$\sigma_{i,3} = -\frac{\partial \beta_{i,j}^p}{\partial x_j} \quad (2.22)$$

sur la surface. Le tenseur $\sigma_{i,j}$ représente le tenseur des contraintes internes. Dans le régime élastique (nous supposons que la tension de surface n'induit pas de déformation plastique), l'énergie du substrat peut alors être développée par rapport aux déformations internes $u_{i,j}$ comme une série limitée à l'ordre quadratique :

$$E_{el} = \int_S \beta_{i,j}^p u_{i,j} dS + \frac{1}{2} \int_V \sigma_{i,j} u_{i,j} dV. \quad (2.23)$$

L'intégration par partie du dernier terme en tenant compte des équations d'équilibre mécanique (équations 2.21 et 2.22) permet de réduire cette expression à :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \int_S \beta_{i,j}^p u_{i,j} dS. \quad (2.24)$$

De nouveau, une intégration par partie de ce terme nous permet d'écrire :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \int_S P_i u_i dS. \quad (2.25)$$

où nous avons noté la force $P_i = \frac{\partial \beta_{i,j}^p}{\partial x_j}$ et le déplacement u_i . Dans le cadre de la théorie élastique, les tenseurs u_i et $u_{i,j}$ sont liés par

$$u_{i,j} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right]. \quad (2.26)$$

En fait, à l'intérieur d'un domaine uniforme de phase p donnée la force P_i est nulle puisque la tension de surface ne varie pas. Celle-ci ne prend de valeurs non-nulles qu'aux lisières entre deux domaines, occupés par des facettes différentes. La théorie de V. I. Marchenko suppose que :

- Les bords des facettes sont rectilignes et orientés orthogonalement à la direction x_1 , impliquant ainsi une invariance de translation par rapport à x_2 .
- La force P_i a pour valeur F , suivant la direction x_3 , lors du passage d'un domaine $p = 0$ à $p = 1$ suivant x_1 croissant. Inversement, au passage de $p = 1$ vers $p = 0$, alors $P_3 = -F$. On note le premier type de frontière A et le second B .
- Le matériau est élastiquement isotrope. C'est-à-dire que le facteur d'anisotropie élastique $\chi = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ est égal à zéro (ce qui est loin d'être le cas pour la plupart des métaux [49]).

Si nous admettons ces approximations, nous pouvons remarquer que u_3 ne dépend pas de la coordonnée x_2 et donc intégrer l'équation 2.24 par rapport à cette même coordonnée. L'énergie élastique est alors donnée par :

$$E_{el} = -\frac{L_2}{2} \int_0^\infty dx_1 P_i u_3. \quad (2.27)$$

Cette intégrale se réduit à une somme discrète puisque P_i est non nulle uniquement aux lisières. Pour un ensemble de deux facettes différentes et consécutives, on obtient l'énergie élastique par unité de longueur suivante :

$$E'_{el} = -\frac{1}{2} F (u_3(x_1 = 0) - u_3(x_1 = L_1)) \quad (2.28)$$

où nous avons divisé par L_2 et nous avons choisi de placer le début d'une facette de type 1 à l'origine $x_1 = 0$ et la lisière entre 1 et 0 en $x_1 = L_1$. La quantité L_1 définit alors la taille d'une facette 1. Des forces de signe opposées étant appliquées en $x_1 = 0$ et $x_1 = L_1$, $u_3(x_1 = 0) = -u_3(x_1 = L_1)$ et par conséquent :

$$E'_{el} = -F u_3(0). \quad (2.29)$$

Il nous faut maintenant déterminer $u_3(0)$ et pour ce faire, résoudre les équations couplées 2.21 et 2.22 pour le matériau isotrope. Dans un premier temps, nous pouvons déterminer le déplacement u_3 dû à une seule des forces F , appliquée à la position X_n , en utilisant la formule 8.19 du manuel de théorie élastique de Landau et Lifshitz Ref. [48] :

$$u_3(x_1) = \frac{1 - \nu^2}{\pi G} F \frac{1}{\sqrt{(x_1 - X_n)^2 + x_2^2}} \quad (2.30)$$

avec G étant le module de Young et ν le coefficient de Poisson. Comme la force F est en fait appliquée tout le long de la direction x_2 , sur les bords de domaines, nous éliminons la dépendance de u_3 par rapport x_2 . Si X_n indique les positions successives des lisières de type A, on remarque que les lisières B sont en $X_n + L_1$ où L_1 est la largeur d'une facette de type 1. L'accumulation de l'ensemble des contributions est donc donnée par :

$$u_3(x_1) = \frac{1 - \nu^2}{\pi G} F \sum_n \left[\frac{1}{(x_1 - X_n)} - \frac{1}{(x_1 - X_n - L_1)} \right]. \quad (2.31)$$

Afin d'achever le calcul du déplacement $u_3(x_1)$, nous transformons la somme discrète en intégrale par rapport à X_n :

$$u_3(x_1) = \frac{1 - \nu^2}{\pi G} F \int_0^{L_1} \frac{dX_n}{L} \left[\frac{1}{(x_1 - X_n)} - \frac{1}{(x_1 - X_n + L_1)} \right] \quad (2.32)$$

où L_1 est la borne supérieure de la surface suivant la direction x_1 . Comme la plus petite valeur de dX_n est fixée par L , une division par L intervient dans le passage d'une somme discrète 2.31 à l'intégrale 2.32. On obtient alors pour $x_1 \approx 0$

$$u_3(x_1 = 0) = \frac{1 - \nu^2}{\pi G} \frac{F}{L} [\ln |(x_1 - L_1)/(x_1 - L_1 + L_1)| + \ln |L_1/a|] \quad (2.33)$$

où nous avons introduit a , le cutoff usuel de l'élasticité continue qui fixe une borne minimum sur la distance entre le point d'application d'une force et le déplacement induit en un point voisin. Puisque L_1 est très grand, l'argument du premier logarithme tend vers l'unité. Ce qui nous donne :

$$u_3(x) = \frac{1 - \nu^2}{\pi G} \frac{F}{\mathcal{L}} [\ln |(\mathcal{L}_1)/a|]. \quad (2.34)$$

L'énergie élastique par unité de longueur et par lisière est alors dérivée de l'équation 2.25 :

$$E'_{el} = -F^2 \frac{1 - \nu^2}{\pi G} \frac{[\ln |(\mathcal{L}_1)/a|]}{\mathcal{L}}. \quad (2.35)$$

En notant $\tau = \mathcal{L}_1/\mathcal{L}$, ce qui correspond à la proportion de facette de type 1, soit le taux de couverture de la phase 1. On aboutit à l'énergie élastique :

$$E'_{el} = -F^2 \frac{1 - \nu^2}{\pi G} \frac{[\ln |(\mathcal{L}\tau)/a|]}{\mathcal{L}} \quad (2.36)$$

qui correspond à la formule (3) du papier de Marchenko [8]. A cette expression on ajoute l'énergie de lisière I , ce qui nous donne l'énergie totale de la surface par unité de longueur et par lisière :

$$E_{el} = I - F^2 \frac{1 - \nu^2}{\pi G} \frac{[\ln |(\mathcal{L}\tau)/a|]}{\mathcal{L}}. \quad (2.37)$$

Cette énergie a un minimum par rapport à la taille totale de deux facettes \mathcal{L} qui est donné par $\mathcal{L}_{min} = a/\tau e$. L'état stable de la surface est en fait une succession de bande régulière de longueur \mathcal{L}_{min} inversement proportionnelle à τ . Le calcul établi par V. I. Marchenko fournit une formulation simple qui permet d'interpréter les résultats expérimentaux tels que ceux des figures 2.1(a) et 2.2(a). Nous remarquerons cependant que la contribution élastique de l'énergie a une influence sur la forme de l'interface entre deux domaines et par conséquent modifie l'énergie d'interface I . La prise en compte de cet effet nécessite un calcul auto-cohérent des deux contributions : énergie d'interface et élastique. La cinétique imposée par la diffusion atomique doit également être considérée afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la morphologie finale. Par ailleurs, le calcul de Marchenko ne nous informe pas sur le comportement de surface dont la symétrie est plus élevée ainsi que sur le cas de matériaux élastiquement anisotropes (voir les hypothèses du calcul ci-dessus). La figure 2.5 montre un cas d'auto-organisation sur une surface (001) de symétrie carrée. Les morphologies observées diffèrent des successions de bande montrées par les figures 2.1(a) et 2.2(a). C'est l'ensemble de ces remarques qui nous amène à développer une théorie de champ de phase de l'auto-organisation. En effet notre approche permet de traiter de façon cohérente, les contributions chimiques et élastiques ainsi que d'introduire une modélisation simple de la diffusion et d'inclure les propriétés élastiques anisotropes qui caractérisent le substrat. Pour ce faire, nous avons suivi la démarche proposée par A. Khachaturyan [14, 13] qui consiste à prendre en compte la contribution élastique dans le calcul de l'énergie libre (équation 2.3). Cette contribution élastique est calculée en fonction du paramètre d'ordre, le taux de couverture local. La partie significative de notre approche réside dans le calcul auto-cohérent de l'énergie élastique pour une surface d'orientation (001) en fonction du taux de couverture. Pour cela, nous exprimons la tension de surface $\beta_{i,j}$ en fonction du champ de phase η tel que $\beta_{i,j} = \beta_{i,j}^0 \eta$. Ainsi, les domaines de la surface dont les sites sont occupés, vérifiant $\eta = 1$, impliquent une tension constante $\beta_{i,j}^0$ alors qu'inversement les domaines vides n'impliquent aucune tension de surface. Ceci revient à dériver une force en surface $P_i = \beta_{i,j}^0 \frac{\partial \eta}{\partial x_j}$ qui se porte essentiellement aux lisières entre domaines couverts et domaines non couverts. Le calcul complet de l'énergie élastique pour une surface (001) est détaillé

dans l'article No. 5.1 (le taux de couverture local y est noté θ au lieu de η). Ce développement permet d'obtenir une énergie libre totale : $F = \int_S f(\eta) + E_{el}(\eta) dx_1 dx_2$ avec :

$$E_{el}(\eta) = -\frac{1}{2} \int_S P_i u_i dx_1 dx_2 \quad (2.38)$$

où le déplacement $u_i(x_1, x_2)$ satisfait les équations 2.21 et 2.22. La méthode d'inversion des équations 2.21 et 2.22 consiste à effectuer une transformation de Fourier permettant de réduire le calcul à celui d'une fonction de réponse, dit fonction de Green élastique. Cette méthode est inspirée de l'annexe A du manuel de A. Pimpinelli et J. Villain [50]. L'évolution du flux de diffusion est alors pilotée par la relaxation du grand potentiel F , incluant l'énergie élastique, de façon similaire au cas présenté en section 2.2.

La transformation de Fourier permettant de résoudre les équations 2.21 et 2.22 est réalisée par rapport aux coordonnées de surface, (x_1, x_2) :

$$\begin{aligned} \tilde{u}_i(q_1, q_2)(x_3) &= \int_S \exp(i2\pi(q_1 x_1 + q_2 x_2)) u_i(x_1, x_2, x_3) dx_1 dx_2 \\ \tilde{\eta}(q_1, q_2) &= \int_S \exp(i2\pi(q_1 x_1 + q_2 x_2)) \eta(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \\ \tilde{P}_i &= \beta_{i,j}^0(i2\pi q_j) \tilde{\eta}(q_1, q_2). \end{aligned} \quad (2.39)$$

L'équation 2.38 peut alors être réécrite sous la forme suivante :

$$E_{el}(\eta) = -\frac{1}{2} \int_S \tilde{P}_i(q_1, q_2) \tilde{u}_i(q_1, q_2)(x_3 = 0) dq_1 dq_2 \quad (2.40)$$

et les équations 2.21 et 2.22 déterminant l'équilibre mécanique du volume ($x_3 < 0$) :

$$\sum_{l \neq 3, j \neq 3} \lambda_{i,j,k,l} (-4\pi^2) q_j q_l \tilde{u}_i + \sum_{l \neq 3} \lambda_{i,3,k,l} (i2\pi) q_l \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_3} + \sum_{j \neq 3} \lambda_{i,j,k,3} (i2\pi) q_j \frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_3} + \lambda_{i,3,k,3} \frac{\partial^2 \tilde{u}_i}{\partial x_3^2} = 0 \quad (2.41)$$

où nous avons introduit le tenseur des coefficients élastiques $\lambda_{i,j,k,l}$ [48]. Pour l'équilibre de la surface ($x_3 = 0$) :

$$\tilde{\sigma}_{i,3} = \tilde{P}_i. \quad (2.42)$$

Soit en utilisant la loi de Hooke $\sigma_{i,j} = \lambda_{i,j,k,l} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$:

$$\sum_{l \neq 3} \lambda_{i,3,k,l} (i2\pi q_l) \tilde{u}_k + \lambda_{i,3,k,3} \frac{\partial \tilde{u}_k}{\partial x_3} = \tilde{P}_i. \quad (2.43)$$

Les équations 2.41 et 2.43, déterminant le champ de déplacement \tilde{u}_j forment un jeu d'équations différentielle (par rapport à x_3) couplées et linéaires. La résolution en est donc particulièrement simple puisque la solution est une forme exponentielle :

$$\tilde{u}_j = \sum_l \psi_{j,l} \exp(-\alpha_l x_3). \quad (2.44)$$

Pour plus de détails, on pourra se reporter à l'article No. 5.1, ci-joint.

Dans le cadre de notre étude, il a été montré que la diffusion des atomes adsorbés était influencée par la répartition des tensions de surface. Ainsi dans le régime de couverture $\tau \approx 0.5$ (régime spinodale de la décomposition de surface [51]), le système évolue spontanément vers un état asymptotique constitué d'un enchevêtrement de bandes (figure 2.6). Dès les premiers stades de la décomposition, on voit apparaître un

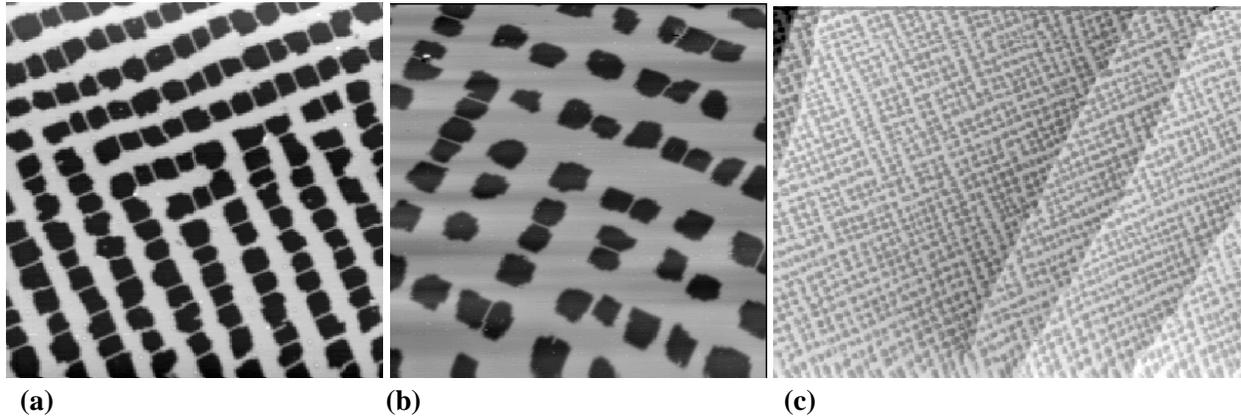


FIG. 2.5 – Images STM de $N - Cu(001)$ obtenues par le groupe de physique des surface du GPS [52] à Jussieu.

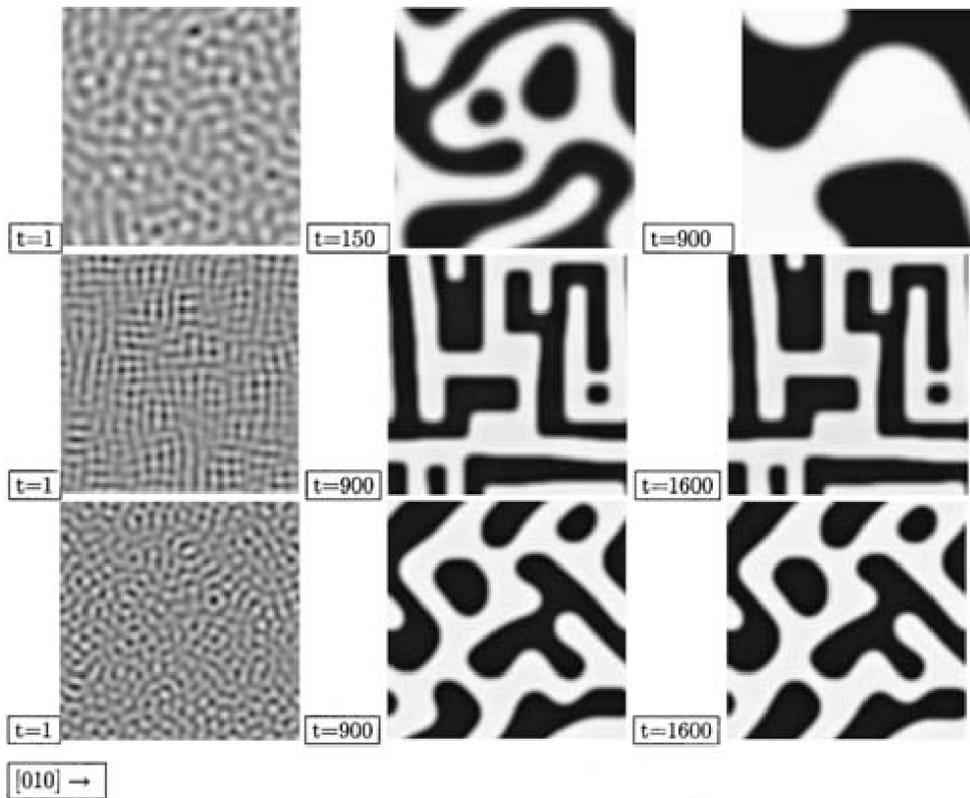


FIG. 2.6 – Cinétique de la séparation de phase sur la surface (001) d'un crystal cubique, pour un taux de couverture $\tau = 0.5$. Première ligne : tension de surface négligeable. Seconde ligne : tension de surface de $40 \text{ mJ}/\text{m}^2$ pour le facteur d'anisotropie du cuivre $\chi = \chi_{Cu}$. Troisième ligne : tension de surface $57 \text{ mJ}/\text{m}^2$ pour le facteur d'anisotropie du chrome $\chi = \chi_{Cr}$.

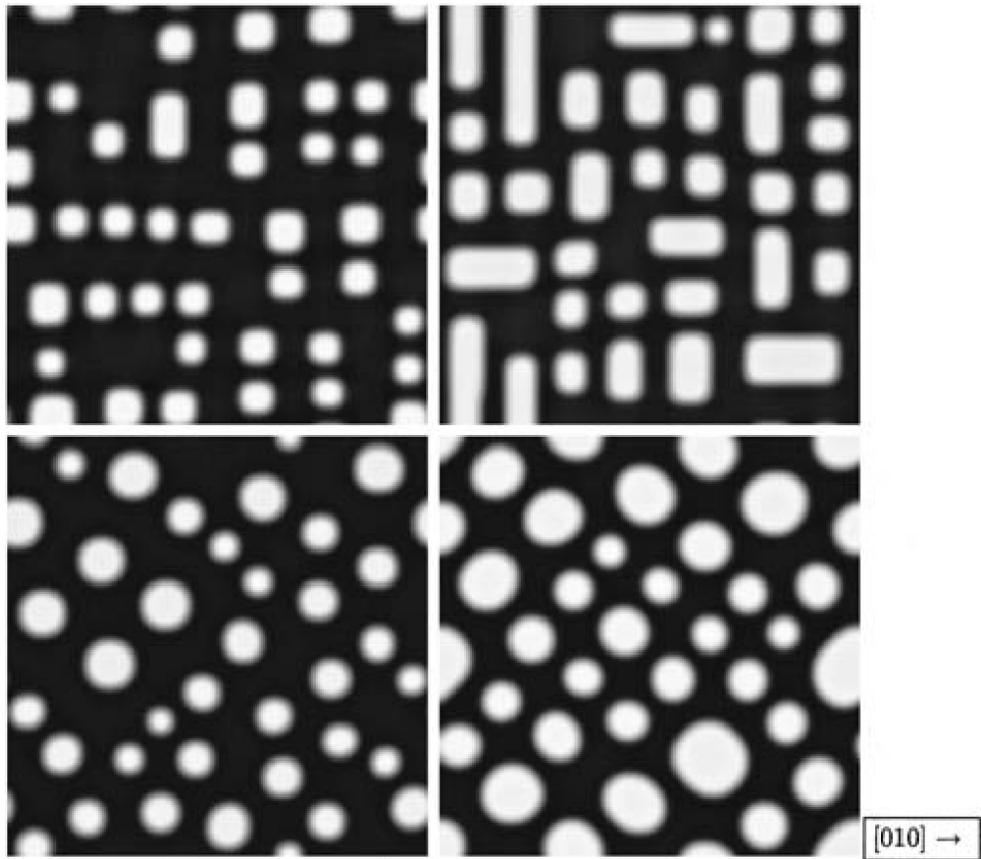


FIG. 2.7 – Etats stables de surfaces (001) d'un crystal cubique, pour un taux de couverture $\tau = 0.21$ (à gauche) et $\tau = 0.35$ (à droite) et pour $\chi = \chi_{Cu}$ (ligne du haut) et $\chi = \chi_{Cr}$ (ligne du bas).

réseau de bandes qui perdure jusqu'à l'atteinte d'un état figé. L'orientation des bandes dépend des coefficients élastiques du matériau et du tenseur $\beta_{i,j}^0$. En comparaison d'une surface sans effet élastique, la cinétique est rapidement figée. Pour un taux de couverture relativement bas $\tau \approx 0.3$, l'état stable de la surface est un ensemble de domaines non coagulés, au contraire des bandes décrites ci-dessus (figure 2.7). Ces domaines sont alignés suivant les directions préférentielles identiques aux bandes observées pour des taux de couverture plus élevés. Ces résultats permettent d'étendre la théorie de l'auto-organisation aux surfaces de symétrie carrée mais surtout, ils déterminent le type de morphologie induit par les effets élastiques. On peut ainsi différencier les cas de surface (001) du cuivre (cubique face centrée) et du chrome (cubique centré) (figures 2.6 et 2.7). Nous avons testé par ailleurs la robustesse des résultats de notre modèle par rapport aux fluctuations thermiques en imposant un bruit dans l'équation cinétique 2.12. On constate le même type d'états asymptotiques. Le calcul présenté ci-dessus peut être étendu aux différentes orientations de surface, par exemple (011) et (111). Il est alors nécessaire de considérer les coefficients de gradient L_i , introduit dans l'équation 2.2 afin de tenir compte des nouvelles symétries.

2.4 Etude en champ de phase de l'alliage Al_3Zr

Le formalisme utilisé pour l'étude de l'auto-organisation de surface est en fait similaire à ce qui a été développé en métallurgie physique par A. Khachaturyan [13, 14]. En effet, l'idée commune est d'associer à la théorie de Cahn et Hilliard (section 2.2), une fonctionnelle énergie libre incluant la contribution de l'énergie élastique, elle-même calculée à partir des variations spatiales du paramètre d'ordre. Par intégration des équations cinétiques, on en déduit alors l'évolution du paramètre d'ordre qui n'est autre que le champ de phase.

Dans le cas d'un alliage, le diagramme de phase fait apparaître différents types d'ordres en fonction de la concentration. Une phase ordonnée ne peut être décrite uniquement par un champ de concentration mais il faut considérer l'ordre qui la caractérise. Ce dernier fait intervenir une modulation à l'échelle atomique. Cela peut se présenter de manière simple, dans le cas d'une chaîne de sites sur laquelle on dispose des atomes de différentes espèces, représentées par A ou B . Si les sites sont liés par un vecteur de coordonnée $a(1, 0, 0)$, où a est la distance entre deux sites, le réseau réciproque associé à la chaîne a pour vecteur de base $\frac{1}{a}(1, 0, 0)$. Si les atomes A et B sont disposés les uns à la suite des autres, le long de la chaîne, alors le réseau de site comportant uniquement les atomes A a pour vecteur réciproque $\vec{q} = \frac{1}{a}(\frac{1}{2}, 0, 0)$. Il en est de même pour B . L'occupation du site \vec{r} peut être décrite par le champ $c(\vec{r})$ qui est alors donné par $c(\vec{r}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\cos(2\pi\vec{q}\cdot\vec{r})$. Ainsi, pour un site sur deux du réseau direct, c est égale à l'unité. Pour les sites complémentaires, c est nul et l'intégrale de $c(\vec{r})$ sur tout l'espace donne une proportion de site occupés par A , égale à 0.5. On peut recommencer l'exercice dans un cas différent. Au lieu de disposer un atome d'espèce A sur deux, on peut traiter le cas d'un motif constitué de la succession de deux atomes B puis d'un atome A . La proportion d'atome A est $1/3$ et le vecteur réciproque est $\vec{q} = \frac{1}{a}(\frac{1}{3}, 0, 0)$. Par transformation de Fourier du motif du réseau direct, on en déduit la forme du champ $c(\vec{r}) = \frac{1}{3}(1 + 2\cos(2\pi\vec{q}\cdot\vec{r}))$. Le long de la chaîne, c prend les valeurs successives 0, 0 puis 1 et ainsi de suite. On remarque donc que pour une phase ordonnée, on peut décrire l'occupation des sites d'un réseau par une expression de la forme $c(\vec{r}) = c_0 + \eta\cos(2\pi\vec{q}\cdot\vec{r})$. La description de l'occupation fait intervenir, non pas un seul mais deux paramètres d'ordre qui sont : la proportion c_0 de sites occupés par une espèce et l'amplitude η de la composante de Fourier de la modulation caractérisant l'ordre.

Dans le cas d'un alliage binaire, comme $Al - Zr$, plusieurs phases ordonnées peuvent intervenir suivant le domaine de composition. Pour Al_3Zr on remarque la coexistence de la solution solide avec un phase ordonnée, dite DO_{23} (figure 2.8). La prédiction du diagramme de phase vaut pour la comparaison des énergies thermodynamiques de phases massives. Les observations de microstructures (figure 2.9) révèlent un autre comportement. En effet, pour des températures de recuit relativement basses, la phase DO_{23} ne précipite pas dans la solution so-

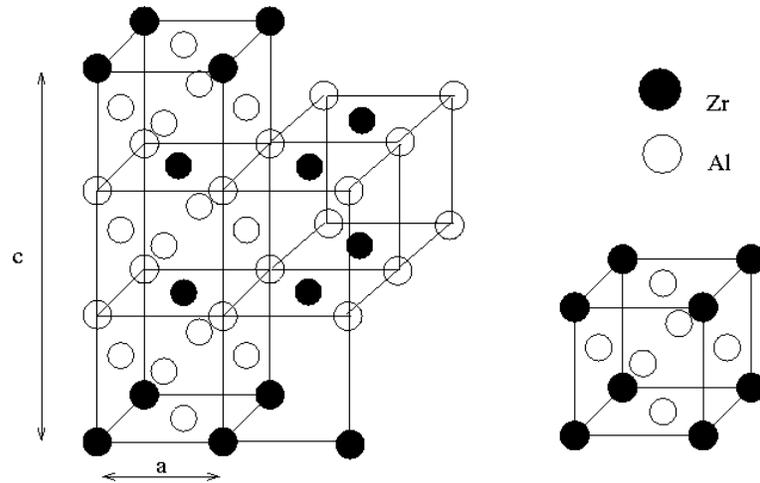


FIG. 2.8 – Différente symétrie de l'alliage Al_3Zr , à gauche DO_{23} et à droite $L1_2$.

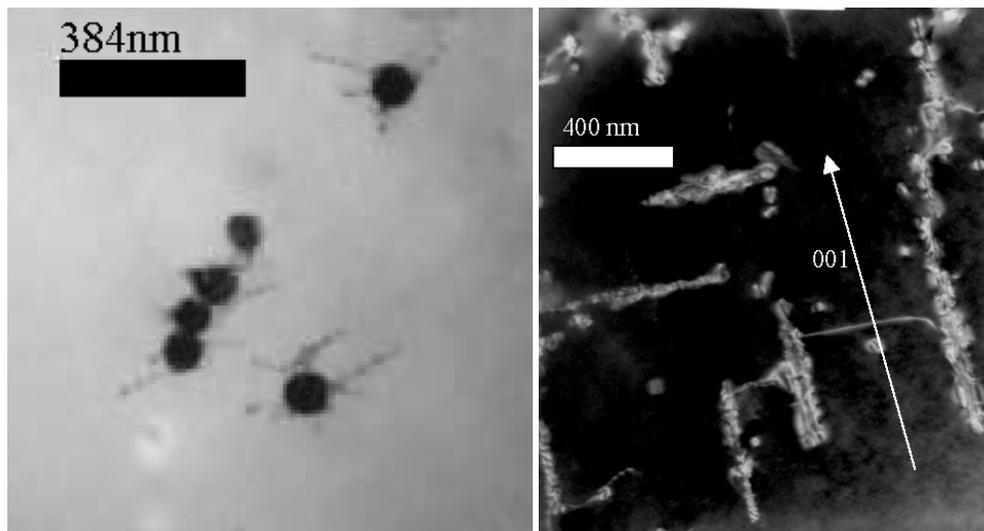


FIG. 2.9 – Images de microscopie électronique en transmission de précipités Al_3Zr . A gauche, image de précipités sphériques $L1_2$ pour un alliage $Al-0.28\% Zr-0.073\% Si-0.10\% Fe$ (pourcentage en masse) recuit $271h$ à $450^\circ C$. A droite, image de précipités batonnets DO_{23} pour un alliage $Al-0.30\% Zr-0.059\% Si-0.092\% Fe$ recuit $20h$ à $500^\circ C$. Ces observations ont été réalisées par A. Walther et Y. Lebouar (LEM).

lide mais, au contraire, c'est une phase de symétrie $L1_2$ (figure 2.8) qui apparaît majoritairement. Celle-ci n'est pas stable thermodynamiquement. Notre étude en champ de phase montre que l'apparition de cette phase est due aux effets élastiques. En effet, la phase $L1_2$ se caractérise par un paramètre de maille relativement proche de celui de la solution solide alors que la phase DO_{23} possède une symétrie de tétraèdre dont le paramètre le long de l'axe tétragonal diffère de plusieurs pourcent de la solution solide.

La principale difficulté de cette étude a été l'ajustement de la fonctionnelle énergie libre par rapport aux quantités physiques telles que les limites de solubilité des différentes phases ordonnées, les énergies d'interface entre les différentes phases et la solution solide ainsi que la différence d'énergie entre les phases ordonnées δ_{L1_2} , estimée par des calculs de structure électronique [53]. Pour une phase de symétrie $L1_2$, l'occupation des sites du réseau cristallin peut être décrite par :

$$c(\vec{r}) = c_0(\vec{r}) + \sum_{j=1,2,3} \eta_j(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{K}_j \cdot \vec{r}) \quad (2.45)$$

soit, en tout quatre paramètres d'ordre. Pour la phase tétragonale, trois autres paramètres d'ordre sont nécessaires, soit au total 7 paramètres d'ordre :

$$c(\vec{r}) = c_0(\vec{r}) + \sum_{j=1,2,3} \eta_j(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{K}_j \cdot \vec{r}) + \gamma_j(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{Q}_j \cdot \vec{r}) + \gamma_j^*(\vec{r}) \exp(-i2\pi\vec{Q}_j \cdot \vec{r}) \quad (2.46)$$

La fonctionnelle énergie libre doit alors être dérivée par rapport à l'ensemble des paramètres, en respectant les symétries de $c(\vec{r})$, ce qui donne la forme suivante :

$$\begin{aligned} f(c_0, \eta, \gamma) &= A_n(c_0 - c_1)^n + \frac{A_2}{2}(c_2 - c_0) \sum_j \eta_j^2 - A_3 \eta_1 \eta_2 \eta_3 + A_4 \sum_j \eta_j^4 \\ &+ K_3 \gamma_j^2 \eta_j + K_4 \sum_{l=j\pm 1} \gamma_l^2 \eta_l^2 + \frac{B_2}{2}(c_2 - c_0) \gamma_j^2 - \frac{B_4}{4} \gamma_j^4 \\ &+ \frac{B'_4}{2} \sum_{l=j\pm 1} \gamma_l^2 \gamma_l^2 + \frac{B_6}{6} \gamma_j^6. \end{aligned} \quad (2.47)$$

On remarque que $f(c_0, \eta, \gamma)$ est invariant par rapport à l'inversion de signe des η_i et γ_i , ainsi que par rapport à toutes permutations, soit des η_i entre eux, soit des γ_i entre eux. Les conditions de méta-stabilité des deux phases ordonnées impliquent certaines restrictions sur les valeurs des paramètres de f . Ces limites ont été déterminées par le calcul des valeurs propres du jacobien de f . Les minima de la forme variationnelle f sont reportés sur la figure 2.10 en fonction de c_0 .

Le calcul de l'énergie élastique en fonction des paramètres d'ordre est réalisé sur le modèle proposé par A. Khachaturyan [13]. On introduit une déformation dépendante des paramètres d'ordre :

$$\epsilon_{i,j}^0 = \epsilon_{i,j}^{00} \frac{c_0(\vec{r}) - c_{ss}}{c_{eq} - c_{ss}} + \sum_n \epsilon_{i,j}^{0n} \frac{\eta_n^2}{\eta_{eq}^2} \quad (2.48)$$

où c_{ss} est la concentration d'équilibre de la solution solide, c_{eq} est la concentration d'équilibre des phases ordonnées et η_{eq} est la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre η de la phase ordonnée DO_{23} . Ceci permet de tenir compte des variants d'orientation de la phase tétragonale qui sont déterminés par les différentes valeurs que peut prendre le champ η_j . Les tenseurs de déformation ϵ^{00} et ϵ^{0l} (avec $l = (1, 2, 3)$) sont évalués à partir des paramètres de maille à l'équilibre des différentes phases. La loi de Hooke nous permet alors d'estimer la contrainte correspondant à la déformation $\epsilon_{i,j}^0$:

$$\sigma_{i,j}^0 = \lambda_{i,j,k,l} \epsilon_{k,l}^0 \quad (2.49)$$

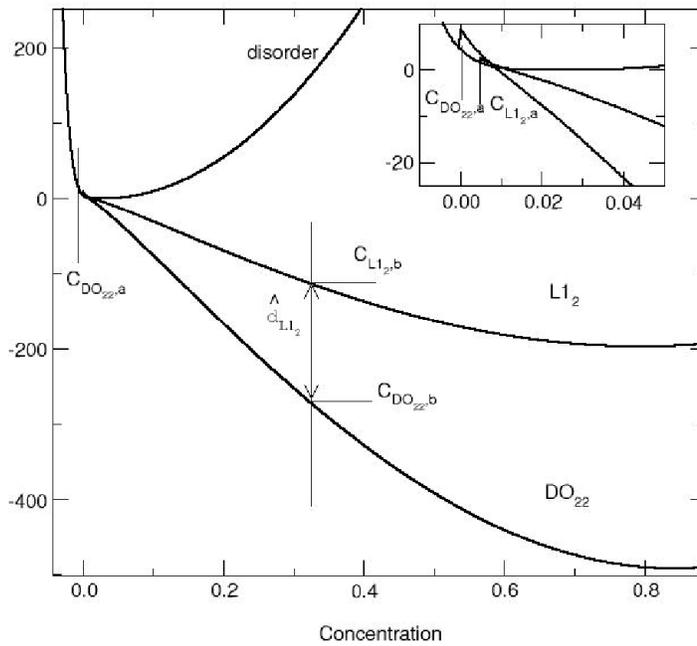


FIG. 2.10 – En fonction de la concentration en Zr , fonctionnelle énergie libre homogène de l'alliage Al_3Zr , ajustée sur les énergies d'interfaces, les limites de solubilité des différentes phases ordonnées et leur différence d'énergie libre δ_{L1_2} .

où $\lambda_{i,j,k,l}$ est le tenseur des constantes élastiques du matériau homogène. On suppose que ces constantes élastiques ne varient pas par rapport aux coordonnées spatiales. L'énergie élastique est déterminée à l'équilibre par :

$$E_{el} = -\frac{1}{2} \int_V \sigma_{i,j}^0 u_{i,j} d\vec{r} \quad (2.50)$$

où intervient le tenseur de déformation $u_{i,j}$ qui est solution de l'équation d'équilibre mécanique :

$$\frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} = -\frac{\partial \sigma_{i,j}^0}{\partial x_j} \quad (2.51)$$

ce qui peut également être écrit sous la forme suivante :

$$\lambda_{i,j,k,l} \frac{\partial u_{k,l}}{\partial x_j} = -\lambda_{i,j,k,l} \left[\frac{\varepsilon_{k,l}^{00}}{c_{eq} - c_{ss}} \frac{\partial c_0}{\partial x_j} + \sum_n \varepsilon_{k,l}^{0n} \frac{2\eta_n}{\eta_{eq}^2} \frac{\partial \eta_n}{\partial x_j} \right] \quad (2.52)$$

L'équation est linéaire et peut donc être résolue simplement par une transformation de Fourier à trois dimensions. L'obtention de la solution de l'équation 2.52 permet alors de calculer E_{el} qui est alors prise en compte dans l'énergie libre du système.

Nos résultats ont permis de montrer la germination et la croissance de la phase L1₂ pour un domaine de température faible (l'amplitude du bruit dans l'équation 2.12) et une concentration en Zr qui est proche de la limite de solubilité (figure 2.11). Les inclusions de la phase L1₂ sont de formes sphériques ce qui est conforme aux observations de microscopie électronique [54, 55, 56, 57] (figure 2.9). Lorsque les fluctuations thermiques augmentent (amplitude du bruit dans l'équation 2.12), ou que la proportion de Zr augmente, la germination de la phase DO₂₃ est alors privilégiée. Cette phase se caractérise par sa forme de batonnet (figure 2.12) résultant du fort désaccord de paramètre de maille suivant l'axe tétragonal. Cette forme est imposée par les effets élastiques et elle est également conforme aux observations expérimentales. Les différentes orientations de la phase tétragonale déterminent l'axe anisotrope des batonnets. Cela correspond aux différents variants d'orientation de la fonctionnelle f . De même, sur les figures 2.11 et 2.12 on remarque, grâce au code de couleur, les variants de translation des différentes phases L1₂ et DO₂₃. Nos simulations ont également montré que sur une microstructure de type L1₂ (obtenue par un recuit à basse température, figure 2.12) il pouvait y avoir germination hétérogène de précipités DO₂₃, pour une température de recuit suffisamment élevée. De surcroît, nous avons constaté que plus la température du recuit est élevée plus la germination des inclusions de symétrie DO₂₃ intervient tôt [15]. Les germes DO₂₃ apparaissent en effet aux interfaces entre la solution solide et les précipités de symétrie L1₂. Ces résultats restent à confirmer par une observation expérimentale et doivent être comparés à une proposition de M.S. Zeddalis et M.E. Fine [54] qui impliquerait un cisaillement des sphères L1₂ par des dislocations.

La thèse de E. Clouet a récemment été achevée [58] portant sur l'étude à faible concentration de la phase L1₂ dans Al₃Zr. Du fait de l'impossibilité de germination de DO₂₃ dans cette gamme de concentration, l'étude a pu être réalisée sans tenir compte des effets élastiques. Les simulations numériques, portant sur la germination de L1₂, ont été réalisées en Monte Carlo cinétique (KMC) sur réseau rigide. Le couplage de ces simulations avec le champ d'élasticité du champ de phase peut être envisagé afin d'étudier par KMC un domaine de concentration plus élevée. L'intérêt du modèle KMC est de décrire précisément le processus de diffusion lacunaire au sein des métaux. La loi d'activation [59] utilisée dans les simulations KMC fait intervenir une barrière d'énergie ΔE_{chim} pour chaque événement atomique. Dans le cas de l'alliage modélisé par E. Clouet, ces événements sont réduits aux échanges d'une lacune avec les atomes voisins. L'énergie ΔE_{chim} est calculée à partir des énergies d'alliage étendues aux premiers voisins, voire aux second voisins. Afin de prendre en compte l'effet du champ de contrainte imposé par les atomes de solutés, l'énergie d'activation peut être étendue de la façon suivante :

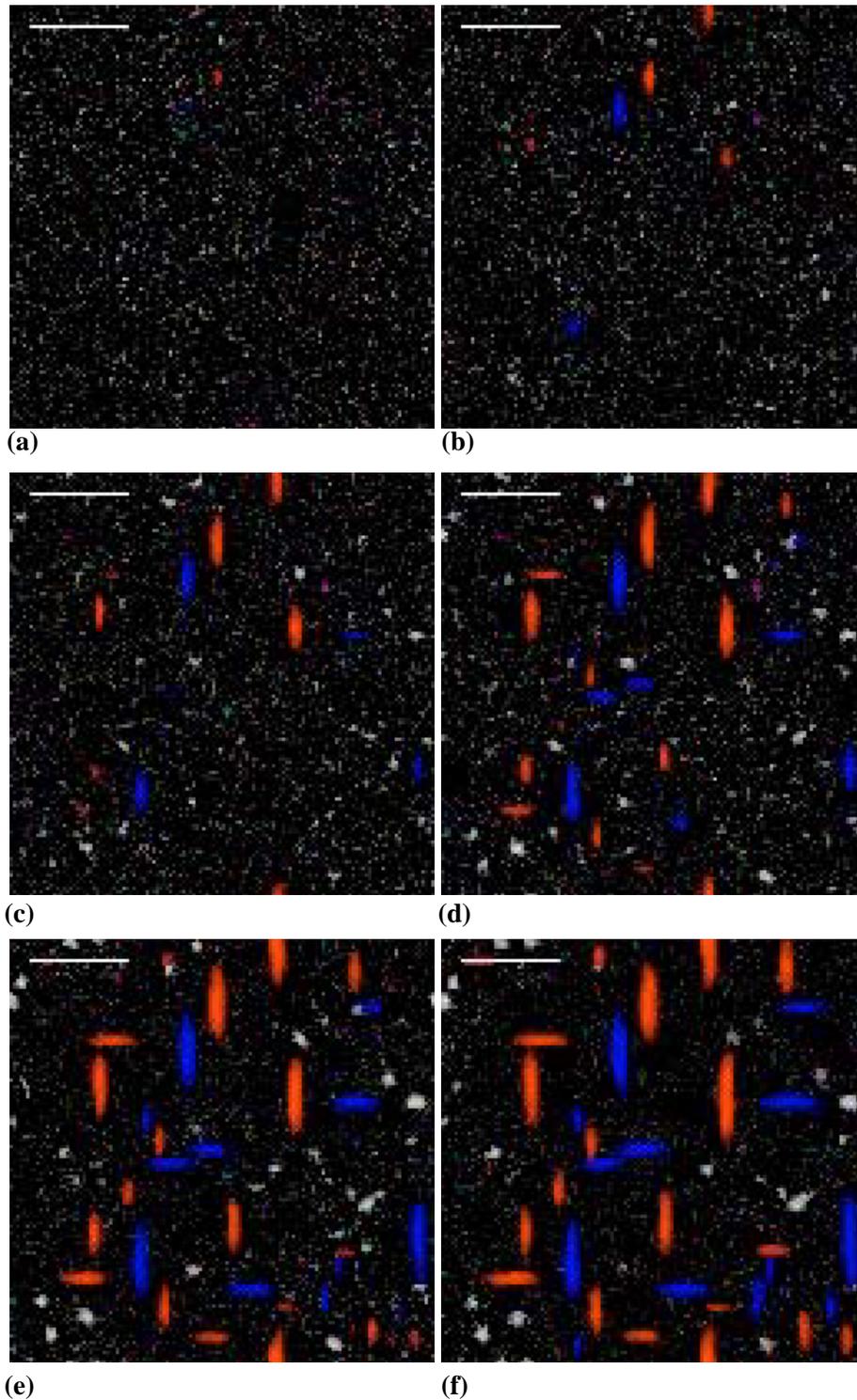


FIG. 2.11 – Cinétique de précipitation de la phase DO_{23} dans l'alliage $Al - Zr$ pour $T = 850K$ (amplitude des fluctuations dans l'équation 2.12) et $c_{Zr} = 3\%$ at. en fonction de la durée du recuit. Les différentes couleurs représentent les variants de translation des précipités ordonnés de symétrie DO_{23} . Le tiret horizontal indique l'échelle d'espace : $30nm$.

$\Delta E_{chim} - \vec{F}_{el} \cdot \vec{r}$ où \vec{r} est le vecteur déplacement lié au saut considéré : vecteur joignant la position atomique stable de départ à la position instable située à mi-parcours entre le site de départ et le site d'arrivée. La force \vec{F}_{el} est la contribution des contraintes élastiques, donnée par :

$$F_{el}(\vec{r})_i = \frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j}. \quad (2.53)$$

Le tenseur des contraintes $\sigma_{i,j}$ est calculé à partir de la résolution de l'équation d'équilibre mécanique en volume :

$$\frac{\partial \sigma_{i,j}}{\partial x_j} = -\sigma_{i,j}^0 \frac{\partial \eta}{\partial x_j} \quad (2.54)$$

où nous introduisons le paramètre d'ordre η calculé en chaque point du système comme la moyenne du taux d'occupation d'un site par l'espèce minoritaire Zr , estimée sur une durée Λ (grande devant le pas de temps KMC). Le tenseur des contraintes $\sigma_{i,j}^0$ est lié au tenseur déformation $\varepsilon_{i,j}^0$ par la loi de Hooke. Ce dernier tenseur correspond à la déformation induite par un atome de Zr (défaut ponctuel) au sein du cristal de Al . L'équation 2.54 peut être résolue par transformation de Fourier sur le réseau atomique. Le bilan détaillé est respecté puisque pendant la durée Λ , la force F_{el} agit comme une force extérieure et ne dépend pas des configurations atomiques. Ce type de développement pourrait être utile pour d'autres cas que $Al - Zr$, notamment afin de modéliser la croissance sur une surface ayant tendance à l'auto-organisation. Le traitement des effets élastiques serait alors similaire à celui proposé en section 2.3. En effet, dans ce dernier cas, le modèle KMC permettrait de prendre en compte les effets du flux et de traiter convenablement le processus de germination croissance en présence de tension de surface.

Les développements réalisés sur l'alliage $Al - Zr$ ont inspiré une étude complémentaire [11] portant sur l'auto-organisation de surface qui nous a permis de mettre en évidence les effets d'ordre interne des films adsorbés. En effet, la structure interne de certains films respecte des symétries. Ainsi la mono-couche $N - Cu(001)$ a une structure interne représentée sur la figure 2.13 (figure 2.5). Cette structure est appelée $C2X2$ alors que l'oxygène déposé sur une surface $Cu(011)$ adopte la symétrie notée $P2X1$ représentée sur la figure 2.14 (figure 2.4). La prise en compte des symétries internes des couches adsorbées nous permet de développer l'énergie libre de surface de manière à distinguer la coexistence de domaines ayant différentes symétries (figure 2.15). La tension de surface imposée ($\beta_{i,j}^0$ dans l'équation 2.39) par le dépôt peut également dépendre des paramètres d'ordre supplémentaires, décrivant les différentes symétries. Pour de faible taux de couverture, les domaines de différentes phases étant disjoints, la présence des différentes symétries ne modifie pas la morphologie de la couche en surface par rapport au cas sans symétrie interne, présenté en section 2.3. Cependant, lorsque le taux de couverture atteint des valeurs supérieures à 0.5, les domaines de différentes symétries peuvent interagir et des parois d'anti-phase se forment (figure 2.15). Ces parois sont analogues aux parois de domaines magnétiques dans les composés ferromagnétiques. Dans notre cas, ce sont en fait des lignes qui interdisent la coagulation des domaines ordonnés ayant des variants d'ordres différents. L'orientation de ces lignes d'anti-phase dépend de l'anisotropie des tensions de surface ainsi que de l'anisotropie élastique du substrat.

2.5 Etudes prospectives en champ de phase

2.5.1 Cinétique de croissance d'un film métallique sur une surface

Nous avons montré comment la méthode de champ de phase permettait de déterminer l'évolution asymptotique de dépôts mono-couche sur surface cristalline [10, 11]. Sur cette base, nous avons commencé, en collaboration avec C. Ricolleau (LMCP) une étude permettant d'étendre le champ de phase aux cas de films épais

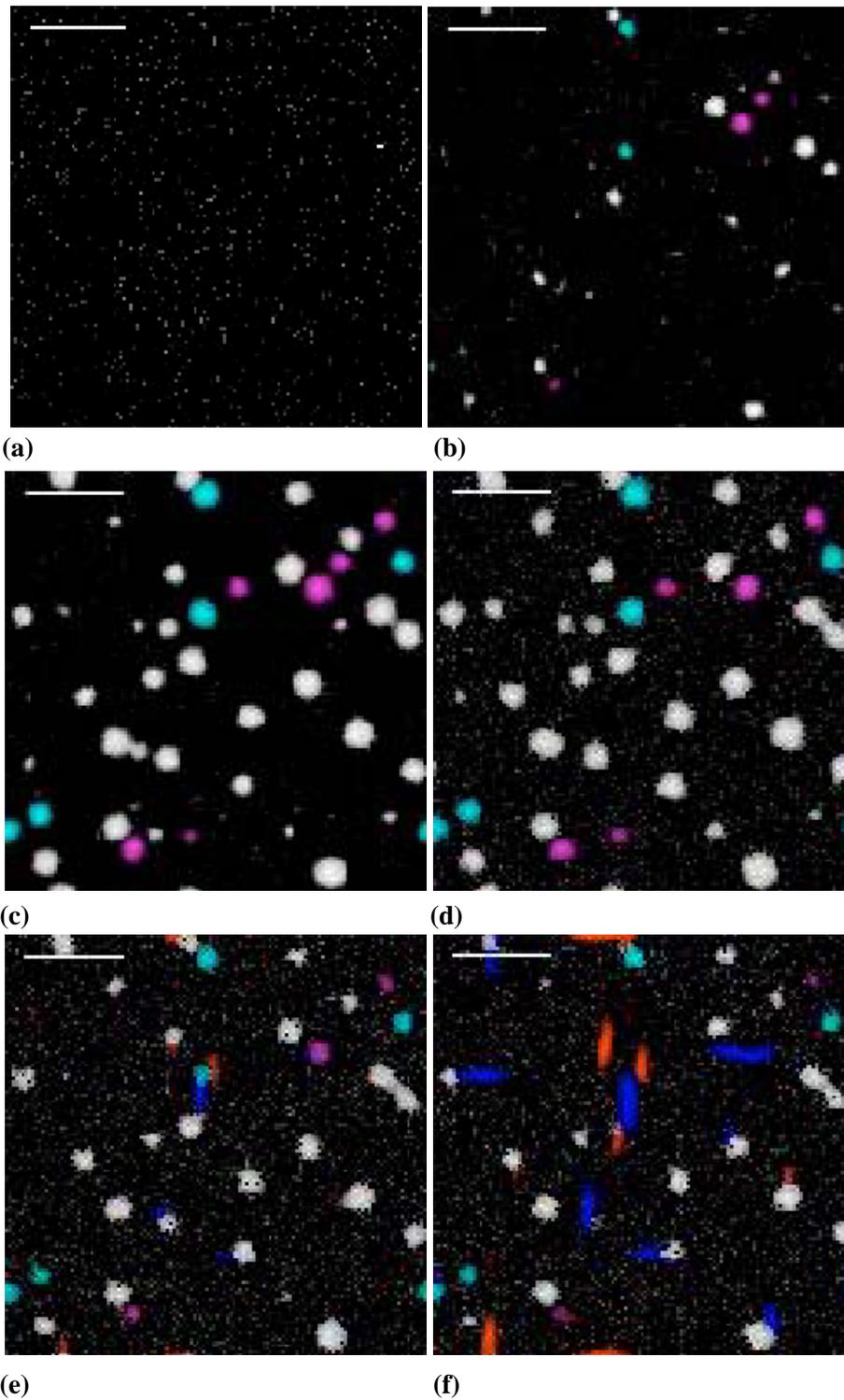


FIG. 2.12 – Idem figure 2.11, pour une température de recuit et une composition différentes : $T = 425K$, $c_{Zr} = 2\%$ at. A partir de la troisième image, la température est augmentée à $650K$.

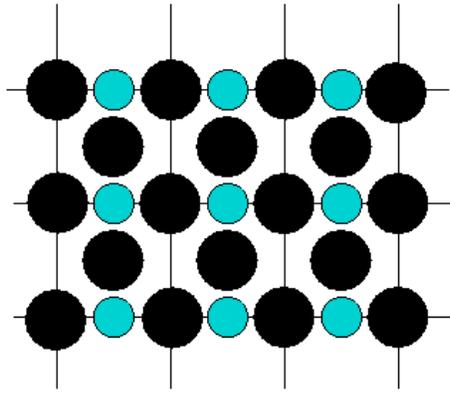


FIG. 2.13 – Schéma de la structure interne $C2X2$ pour une couche $N - Cu(001)$. On remarque deux variants d'orientation.

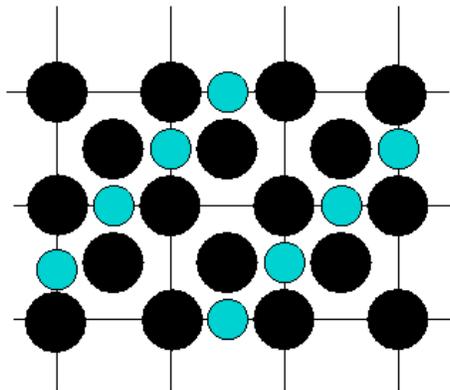


FIG. 2.14 – Schéma de la structure interne $P2X1$ d'une couche $O - Cu(011)$. On remarque deux variants d'orientation et pour chacun de ces variants deux variants de translation.

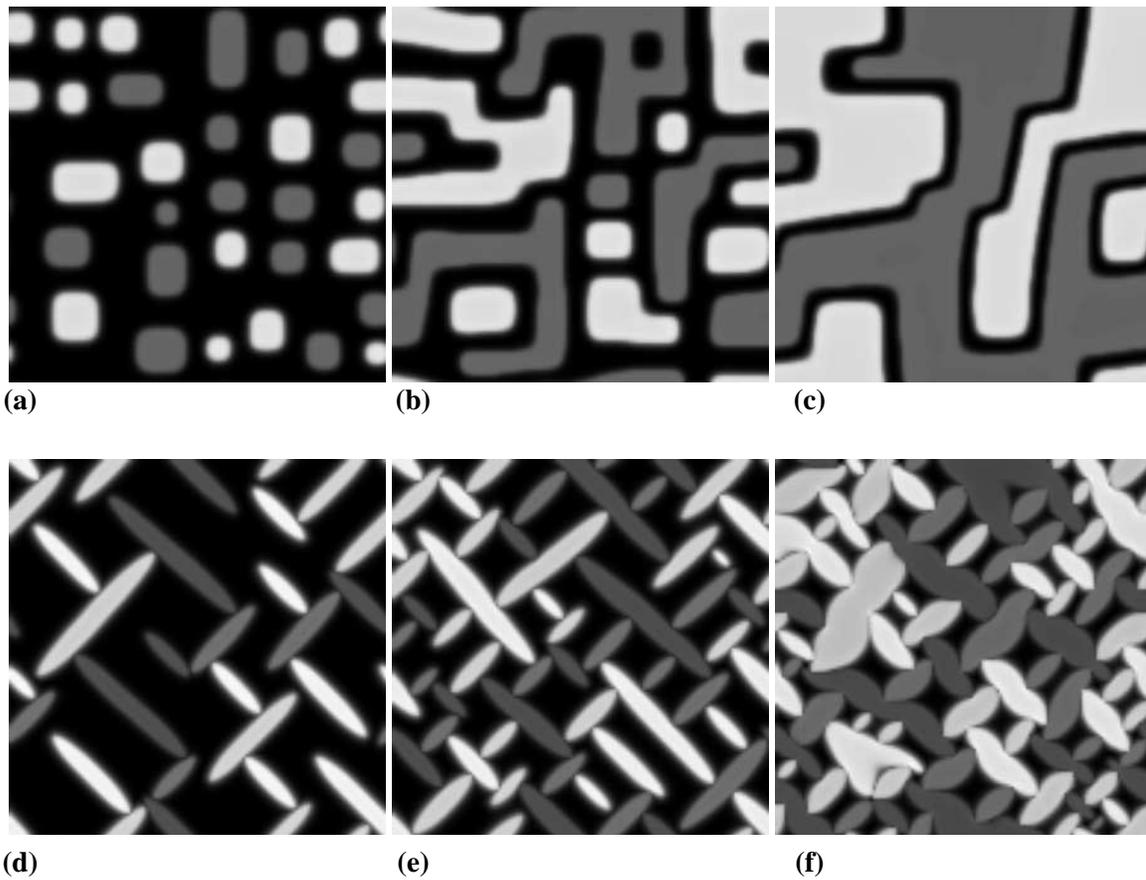


FIG. 2.15 – Etats stables de deux surfaces auto-organisées ayant pour symétrie interne : une $C2X2$ (a-c) et $P2X1$ (d-f) pour différents taux de couverture $\tau < 0.4$ (a,d), $\tau = 0.6$ (b,e) et $\tau > 0.7$ (d,f). Les domaines de symétries distinctes sont représentés par différentes nuances de gris.

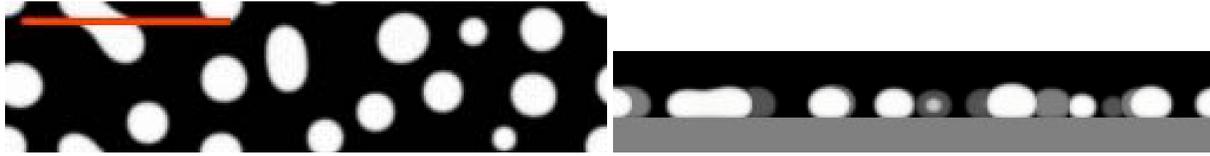


FIG. 2.16 – Vue plane (à gauche) et profil correspondant (à droite) d’un calcul de champ de phase pour la croissance d’un film issu du dépôt sur une surface modèle (représentée en gris). Sur le profil, les agrégats fongés sont les plus éloignés du plan de projection.

présentant la propriété de démouiller la surface du substrat. Le principe de notre approche consiste à formaliser une théorie de solution régulière (section 2.2) telle que celle utilisée par J.W. Cahn [39]. L’opération de dérivation de la fonctionnelle énergie libre du dépôt doit alors tenir compte de la présence de l’interface avec le substrat. De nouveaux termes apparaissent alors dans le développement du potentiel chimique et jouent un rôle dans la cinétique de la couche mince. L’amplitude de ces termes est liée aux tensions superficielles mises en jeu sur le substrat.

Nous avons souligné lors de l’introduction que l’utilisation du formalisme du champ de phase ne permet pas de déterminer une cinétique de germination lorsque celle-ci fait intervenir un rayon critique de l’ordre des distances inter-atomiques. En effet, d’après ce que nous avons développé dans la section 2.2, cette limite peut être interprétée de deux façons : soit le champ de phase résulte d’une moyenne spatiale, réalisée sur une échelle qui dépasse la taille du germe critique, soit le champ de phase résulte d’une moyenne temporelle réalisée sur une durée bien supérieure au temps nécessaire pour l’apparition d’un germe critique. Dans ces deux cas le champ de phase est trop imprécis pour être utilisé. Ce cas de figure se présente lorsque l’on désire modéliser un dépôt sous ultra-vide sur une surface de type amorphe. En effet, les défauts atomiques de la surface servent de centre de germination. Il en va de même pour toute surface sur laquelle la taille critique d’un agrégat est de l’ordre de quelques atomes. Le processus de germination s’avère alors hors de portée d’une modélisation de type mésoscopique. C’est pourquoi nous n’avons pas approfondi notre étude comparée des dépôts pulsés et par évaporation de cobalt sur l’alumine amorphe commencée avec C. Ricolleau au LMCP. Cependant, la croissance de film métallique en présence de ces défauts atomiques est accessible aux modélisations atomistiques de type Monte Carlo cinétique (KMC) [60]. Ces modélisations assurent une description relativement précise des processus atomiques de diffusion sur la base de paramètres qui peuvent être estimés par dynamique moléculaire ou calculs AB-initio (section 3.3). En conséquence, le développement du champ de phase pour ce thème a été arrêté. Il semble cependant que le champ de phase soit l’outil le plus indiqué pour une étude du processus de croissance au temps long, car en effet, les simulations atomistiques sont relativement limitées en durée (quelques secondes pour le KMC) et en taille de surface (quelques dixièmes de micron). On peut ainsi espérer fournir des résultats intéressants, en champ de phase sur les différents modes de murissement des agrégats [61].

Pour cette étude nous introduisons deux paramètres d’ordre qui sont la densité relative de matière contenue dans le film déposé $c = \rho/\rho_0$ (définie pour le demi-espace $x_3 > 0$) et le taux de couverture η de la surface présente dans un élément de volume. La densité volumique de matière ρ est maximale lorsque la densité du métal déposé ρ_0 est atteinte, $c \approx 1$. L’orientation de la surface est également déterminante. Il faut donc considérer η comme un vecteur dont la norme fixe le taux de couverture et l’orientation fixe la normale à la surface. Les composantes de ce vecteur sont notées η_i . Lorsque la surface est couverte par une mono-couche $\eta \neq 0$ sinon $\eta \approx 0$. Pour cette première approche nous négligeons la contribution élastique du substrat (qui peut être prise en compte comme il a été décrit dans la section 2.3). L’énergie libre du film mince doit être développée par

rapport à c et η qui sont des paramètres couplés. De façon simple, nous écrivons l'énergie libre uniforme :

$$f_0(\eta, c) = e_1 c^2 + e_2(1 - c) \sum_i \eta_i^2 + e_4 \left(\sum_i \eta_i^2 \right)^2 \quad (2.55)$$

qui présente deux types de minimas : ($c = 0, |\eta| = 0$) et ($c = \frac{e_2^2}{4e_1 e_4 + e_2^2}, |\eta| = \sqrt{\frac{e_2(1-c)}{2e_4}}$). Le second minimum est en fait dégénéré par rapport à l'orientation de la surface puisque f_0 est isotrope (la dépendance par rapport aux coordonnées η_i est invariant suivant la direction i considérée). A f_0 , on ajoute les termes de gradient afin de tenir compte de l'inhomogénéité du système :

$$f(\eta, c) = f_0(\eta, c) + \gamma_i (\nabla \eta_i)^2 + \gamma (\nabla c)^2 \quad (2.56)$$

Les coefficients de f déterminent l'énergie d'interface entre un agrégat et le vide. Sur la surface du substrat, lorsque $x_3 = 0$, f_0 n'est plus isotrope puisque la surface brise la symétrie $x_3 \rightarrow -x_3$. Ceci impose notamment que $\eta_1 = \eta_2 = 0$. En conséquence, il nous faut introduire une dépendance des coefficients de f_0 par rapport à x_3 . Nous écrivons donc f_0 comme suit :

$$f_0(\eta, c) = e_1 c^2 + (1 - c) \sum_i e_{2,i}(x_3) \eta_i^2 + e_4 \left(\sum_i \eta_i^2 \right)^2 \quad (2.57)$$

en imposant $e_{2,i}(x_3 = 0) = 0$ pour $i = 1$ et $i = 2$. Le coefficient $e_{2,3}(x_3 = 0)$ est également différent de $e_{2,3}(x_3 > 0)$, ce qui implique une modification de l'énergie d'interface qui détermine l'angle de mouillage θ (figure 2.16). La formule de Young-Dupré reste cependant à vérifier. Dans l'état actuel, ce modèle reste en cours de développement car la contribution élastique des tensions de surface n'a pas été considérée. La modélisation du processus de mouillage de la surface (figure 2.16) est en fait contrôlée par une variation du coefficient $e_{2,3}$ en fonction de la coordonnée x_3 . Cette modification de la fonctionnelle f_0 peut être interprétée comme le résultat de l'interaction film/substrat.

Les équations cinétiques déterminent le transport de matière de manière à ce que la quantité de matière c soit conservée :

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= -\nabla \cdot (\vec{J}) \\ \frac{d\eta_i}{dt} &= -\Gamma \frac{\delta f}{\delta \eta_i} \end{aligned} \quad (2.58)$$

où Γ est une constante. Dans une enceinte Ultra-vide, le flux de matière est essentiellement contrôlé par la diffusion de surface. Par conséquent, en l'absence de surface ($\eta = 0$) la mobilité est nulle. De plus, le flux est orthogonal à l'orientation de la surface ce qui nous amène à développer le flux par rapport à $\vec{\eta}$:

$$\vec{J} = M_0 \left[\vec{\nabla} \frac{\delta f}{\delta c} - \frac{\vec{\eta}}{|\eta|^2} \vec{\eta} \cdot \vec{\nabla} \frac{\delta f}{\delta c} \right]. \quad (2.59)$$

de telle façon que \vec{J} soit orthogonale à $\vec{\eta}$ lorsque celui-ci est non-nul.

2.5.2 Couplage du champ de phase avec la dynamique d'amas

Une limite particulièrement restrictive à l'utilisation de la modélisation en champ de phase porte sur l'impossibilité de suivre l'évolution des fluctuations du paramètre d'ordre à l'échelle atomique. Cette limite ne nous permet pas par exemple de modéliser correctement le processus de formation d'un germe critique, ne comprenant que quelques atomes (section 2.2).

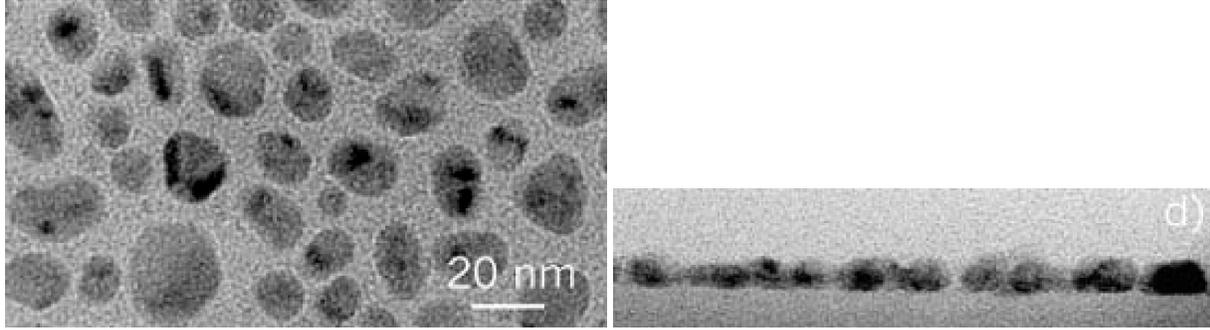


FIG. 2.17 – Vue plane (à gauche) et profil (à droite) du même film de cobalt déposé sur une surface d’Alumine amorphe (Cliché de microscopie électronique obtenu par R. Ricolleau).

La définition du paramètre d’ordre du champ de phase peut être fondée sur la réalisation d’une opération de moyenne à l’échelle mésoscopique. Les dimensions caractéristiques L^d (d étant la dimension de l’espace) de réalisation de cette moyenne déterminent l’échelle minimale en deçà de laquelle une cellule de taille L^d est considérée comme étant homogène. Toutes singularités du matériau à l’échelle inférieure à L est par conséquent ignorée. Plusieurs études de champ de phase ont déjà proposé des techniques qui permettent de contourner cette restriction, afin de prendre en compte des hétérogénéités, par exemple, des dislocations [62] ou des joints de grain. Chacun de ces cas constitue un tour de force théorique. Pour cette partie, notre objectif est de développer un modèle de champ de phase qui permettrait de considérer l’évolution des défauts de tailles atomiques, lacunes, interstitiels ou atomes de soluté.

La démarche proposée consiste à développer une dynamique d’amas inhomogène. La dynamique d’amas est utilisée pour la modélisation de croissance d’amas sur surface solide [63] ou pour les matériaux sous irradiation [64]. La particularité de cette théorie est d’être homogène en espace, c’est à dire qu’elle prédit l’évolution de quantités moyennes dans l’ensemble de l’échantillon. Ces quantités sont les nombres $N(n, t)$ d’amas de taille n à l’instant t . Chaque nombre n définit alors une classe dont l’évolution de la population $N(n, t)$ est gérée par l’équation cinétique :

$$\frac{dN(n, t)}{dt} = \beta_{n-1}N(n-1, t) + \alpha_{n+1}N(n+1, t) - (\alpha_n + \beta_n)N(n, t) \quad (2.60)$$

Les coefficients β_n et α_n sont respectivement les coefficients de capture et d’émission d’atomes isolés. Pour la classe des atomes isolés $N(1, t)$ on remarque que $\beta_0 = 0$. Ainsi l’évolution de chaque classe d’amas dépend de la population d’atomes dans les classes de tailles supérieure et inférieure. Le coefficient β_n est en général proportionnel à $N(1, t)$ et le rapport de ces deux quantités permet de définir un coefficient qui lui même dépend de n . Les coefficients α_n sont en général ajustés par rapport aux β_n de façon à ce que les équations décrites par Eq.2.60 soient stationnaires à l’équilibre thermodynamique. La dynamique d’amas présente un bon accord avec les simulations atomistiques de Monte Carlo cinétique sur réseau discret [65] lorsque la taille des amas reste modeste, c’est-à-dire que l’on peut négliger la coagulation. De même les interactions entre amas via les champs de contraintes élastiques ne sont pas pris en compte, que cela soit avec la dynamique d’amas ou les simulations en Monte Carlo cinétique sur réseau.

Dans chaque cellule unité, définie pour le champ de phase, au lieu d’utiliser un seul et unique paramètre d’ordre nous proposons de définir des classes n d’agrégats contenant $N(n, t)$ amas de lacunes, d’interstitiels ou d’atomes comme pour la dynamique d’amas. Pour chacune de ces cellules, nous pouvons alors déterminer l’évolution des différentes classes d’amas et échanger les amas de plus petites tailles entre les cellules voisines, cet échange étant déterminé par un terme de diffusion. Nous obtenons ainsi un modèle qui nous permet de

suivre à l'échelle mésoscopique, l'évolution d'agrégats ou de cavités de taille atomique. Nous devrions alors être en mesure de simuler l'interaction entre les inhomogénéités spatiales de l'échantillon (surfaces, joints de grain, dislocations) et ses défauts ponctuels migrant via la diffusion. Remarquons que les classes comprises en 1 et n_{max} peuvent en fait être regroupées par tranches et ainsi le nombre de classes intermédiaires peut être réduit.

Sur le plan des équations, il nous faut reconsidérer les nombres d'amas d'une classe donnée comme variant par rapport aux coordonnées d'espace, soit $N(\vec{r}, n, t)$. Comme seuls les atomes isolés sont supposés se déplacer, on ajoute un terme correctif à l'équation 2.60 sur la classe $N(\vec{r}, 1, t)$ afin de tenir compte de la contribution des cellules voisines :

$$\frac{dN(r, 1, t)}{dt} = \alpha_2 N(r, 2, t) - (\alpha_1 + \beta_1) N(r, 1, t) - D \Delta N(r, 1, t) \quad (2.61)$$

où D est le coefficient de diffusion pour un atome isolé. Dans la limite où il n'y a pas d'interaction entre atomes, on retrouve un équation de diffusion pour les atomes isolés. Il nous faut également travailler sur le lien entre les coefficients β et α et l'énergie libre d'une cellule come pour le champ de phase. Si ce lien est faisable, il devrait nous permettre d'introduire les effets élastiques de la même façon que dans le champ de phase, en calculant de manière auto-cohérente les interactions élastiques à partir d'une tension imposée par la population d'amas.

Sur le thème du couplage entre dynamique d'amas et champ de phase un financement de thèse a été demandé au SRMP pour Septembre 2005.

Chapitre 3

Modélisations atomistiques

Do not be overly impressed by theorists. Always think things through for yourself. Be wary of procrustean tendencies to stretch or truncate the facts of nature until they fit within the confines of some narrow doctrine. As the theorists lovingly unfold their formulations, maintain a jaundiced eye.

Alwyn Scott, Nonlinear Science.

3.1 Introduction

C'est entre 1950 et 1955, que E. Fermi et ses collègues de los Alamos réalisèrent les expériences numériques [66] consistant à intégrer les équations de la mécanique pour une chaîne d'oscillateurs couplés par des forces non linéaires (potentiels d'interactions non-quadratiques). Les 18000 lampes de l'ordinateur MANIAC permettaient alors de traiter des systèmes uni-dimensionnels comportant quelques dizaines d'atomes. Cette étude heuristique, selon Fermi, peut être considérée comme la première simulation de dynamique moléculaire des solides modèles. Depuis, la capacité de calcul des ordinateurs a décuplée et de nombreux physiciens des solides utilisent cette méthode, désormais standard qu'est la dynamique moléculaire. Les tailles d'échantillon numérique qui peuvent être traitées sont de l'ordre du million d'atomes sur une durée ne dépassant pas la nano-seconde. Ces capacités, si elles sont encore très en deçà des échelles macroscopiques d'espace et de temps permettent toutefois de couvrir un spectre d'étude relativement large car de nombreux processus physiques sont initiés, voire achevés sur des échelles compatibles avec la dynamique moléculaire. Par exemples, on peut noter l'étude d'endommagements mécaniques [67,68], ou de cascades de déplacements atomiques provoquées par irradiation [69,70] ou encore la formation de couche d'oxyde [71] ou la diffusion d'atomes isolés sur certaines surfaces [72]. La liste est loin d'être complète et s'allonge régulièrement. Les développements portent essentiellement sur deux aspects : les améliorations numériques avec le développement d'algorithme plus performants, ainsi que sur la théorie des potentiels d'interactions, semi-empiriques. Ces derniers représentent en effet les éléments fondamentaux permettant le calcul des forces exercées entre les atomes. Ces potentiels sont soumis à une série de critères permettant de s'assurer qu'ils restituent correctement la réalité des interactions atomiques dans certaines conditions expérimentales.

L'intérêt premier des calculs de dynamique moléculaire est de pouvoir réaliser des expériences numériques, des simulations qui complètent ou corroborent les connaissances que nous pouvons extraire des expériences réelles. C'est dans cette optique que nous avons utilisé la dynamique moléculaire afin de caractériser le glissement d'une dislocation dans une solution solide. La théorie élastique standard des dislocations [2] ne permet pas de décrire précisément les effets dus au coeur de la dislocation. Hors, lors du glissement d'une dislocation dans un matériaux hétérogène, cette partie interagit avec les défauts, ce qui détermine en partie les propriétés plastiques du matériaux considéré. Nos résultats pour une solution solide modèle, de type Ni(Al), obtenus en collaboration avec E. Rodary (étudiant en thèse avec G. Martin et Y. Bréchet), D. Rodney (GPM2/ENSPG), G. Martin (CEA-Siège) et Y. Bréchet (LTPCM/ENSEEG) sont présentés dans la section 3.2.

La dynamique moléculaire permet de fournir une description de l'échelle atomique, pourvu que les potentiels d'interaction soient fiables et que certains effets électroniques, tel que le couplage électron-phonon soient négligeables. De plus cette méthode ne peut être envisagée pour l'étude de processus atomique long, tels que la diffusion d'une lacune dans un métal et a fortiori des atomes de soluté dans un alliage. Il demeure toutefois possible d'utiliser les potentiels de la dynamique moléculaire afin d'évaluer le paysage énergétique local des défauts ponctuels, lacunes ou atomes. On peut alors se servir de ces quantités afin d'estimer les fréquences de sauts atomiques ν , issues de la théorie des états de transition (TST) [59]. La définition d'une probabilité d'occurrence, inversement proportionnelle aux fréquences de saut permet alors un traitement statistique des événements atomiques par un algorithme de Monte Carlo cinétique sur réseau rigide [73]. L'évolution du matériau aux temps long, de l'ordre de plusieurs secondes est alors accessible à ce type de simulations. C'est le procédé que nous avons mis en oeuvre [6] dans le cas de la croissance hétérogène de dépôt de cobalt sur une surface Au(111) reconstruite $22 \times \sqrt{3}$, en collaboration avec S. Rohart et G. Baudot (étudiants en thèse avec S. Rousset), V. Repain, Y. Girard, et S. Rousset (GPS, Jussieu) et H. Bulou, C. Goyhenex (IPCMS, Strasbourg). La même démarche est appliquée au cas de la croissance de surface Cu(111) en collaboration avec C. Marinica (DEN/DMN/SRMP) et C. Barreteau (DSM/DRECAM/SPCSI). Nos résultats de Monte Carlo cinétique sont présentés dans la section 3.3.

La réalisation de calculs de dynamique moléculaire qui permettent de déterminer les paramètres de calculs de Monte Carlo cinétique (KMC) n'est pas la seule connection possible entre les deux types de simulations. En effet, grâce au KMC, il est possible de simuler la formation d'une microstructure d'alliage issue d'un recuit [58]. Cette microstructure étant le principal obstacle au glissement des dislocations, nous avons testé, par dynamique moléculaire, la résistance de cette microstructure au passage d'une dislocation comme il est décrit dans la section 3.2. Ceci constitue un autre type de couplage multi-échelles entre les méthodes de simulations atomistiques. Ces travaux sont réalisés dans le cadre du développement de la plate-forme logiciel SYNERGY, co-développement CEA-EDF.

Avec ses calculs numériques sur une chaîne d'oscillateurs, l'objectif de E. Fermi [66] était d'étudier la thermalisation des systèmes anharmoniques. A la grande surprise de Fermi et de ses collègues, la chaîne d'atomes ne thermalisait pas et cette observation fût confirmée par d'autres calculs, plus tard [74]. Le calcul numérique permet de mettre en évidence le phénomène de localisation de l'énergie dans un modèle de solide. Cet effet singulier est dû à la non-linéarité des forces d'interaction entre atomes. Ce type de manifestation singulière se retrouve dans différents domaines des sciences [74] et en particulier dans les cristaux moléculaires. En effet, l'anharmonicité du réseau y est révélée par l'existence d'états liés de phonons [19, 20] qui se distinguent des superpositions linéaires d'états à un seul phonon. Différentes méthodes de spectroscopie ont mis en évidence ces états liés, les biphonons [16, 18, 75]. Une méthode numérique a été développée permettant de calculer ces états de phonons liés dans un modèle de réseau anharmonique. Ces travaux théoriques sont présentés dans la dernière section 3.4.

3.2 Modélisation du glissement d'une dislocation coin dans une solution solide modèle Ni(Al)

Dans l'alliage Ni(Al), la différence de taille entre les atomes Ni (matrice) et Al (soluté) implique une répulsion entre les atomes Al premiers voisins et une tendance à l'ordre de type $L1_2$. Ces propriétés sont convenablement reproduites par les potentiels développés lors de la thèse de E. Rodary [76]. L'ajustement des potentiels effectifs (EAM), destiné à reproduire les interactions entre atomes, a été réalisé à partir de données expérimentales sur l'alliage Ni(Al) [3]. Les propriétés élastiques et l'énergie de faute d'empilement de Ni(Al) sont approchées de façon raisonnable. Nos travaux consistent à utiliser le modèle de dynamique moléculaire afin de caractériser le glissement d'une dislocation dans une solution solide aléatoire concentrée en Al.

La figure 3.1 représente l'échantillon numérique sur lequel nous avons travaillé. Suivant les directions X et Y, les conditions périodiques sont imposées. Le cisaillement est appliqué aux deux surfaces extrêmes, orthogonales à l'axe Z. Sous contrainte suffisamment élevée (schématisée par des flèches sur la figure 3.1), l'échantillon se déforme par déplacement de la dislocation coin dans son plan de glissement. Lorsque la contrainte est inférieure à une contrainte seuil, de l'ordre de 60 MPa, la dislocation ne se meut pas, alors qu'elle se déplace dans un cristal pur Ni, pour un cisaillement identique. Afin de déterminer quelle est la nature des principaux obstacles qui s'opposent au déplacement de la dislocation, nous avons réalisé trois expériences numériques. Au cours de ces expériences, nous mesurons la vitesse moyenne de déplacement V_d de la dislocation en faisant varier la contrainte. Ces trois expériences diffèrent par la distribution choisie des atomes d'Al. Pour la première simulation, la distribution est purement aléatoire, réalisée au moyen d'un générateur de nombre aléatoire numérique. Les atomes Al sont répartis dans le volume de l'échantillon à concurrence de 3% at. La mesure de V_d en fonction de la contrainte extérieure est portée sur la figure 3.2. Les barres d'erreur représentent les fluctuations instantanées de la vitesse dues à l'hétérogénéité de l'échantillon. Ces fluctuations ont été estimées en effectuant une série de dix mesures à différents instants, sur plusieurs échantillons ayant chacun une distribution de Al différente. Pour construire ces échantillons, la graine du générateur aléatoire est simplement

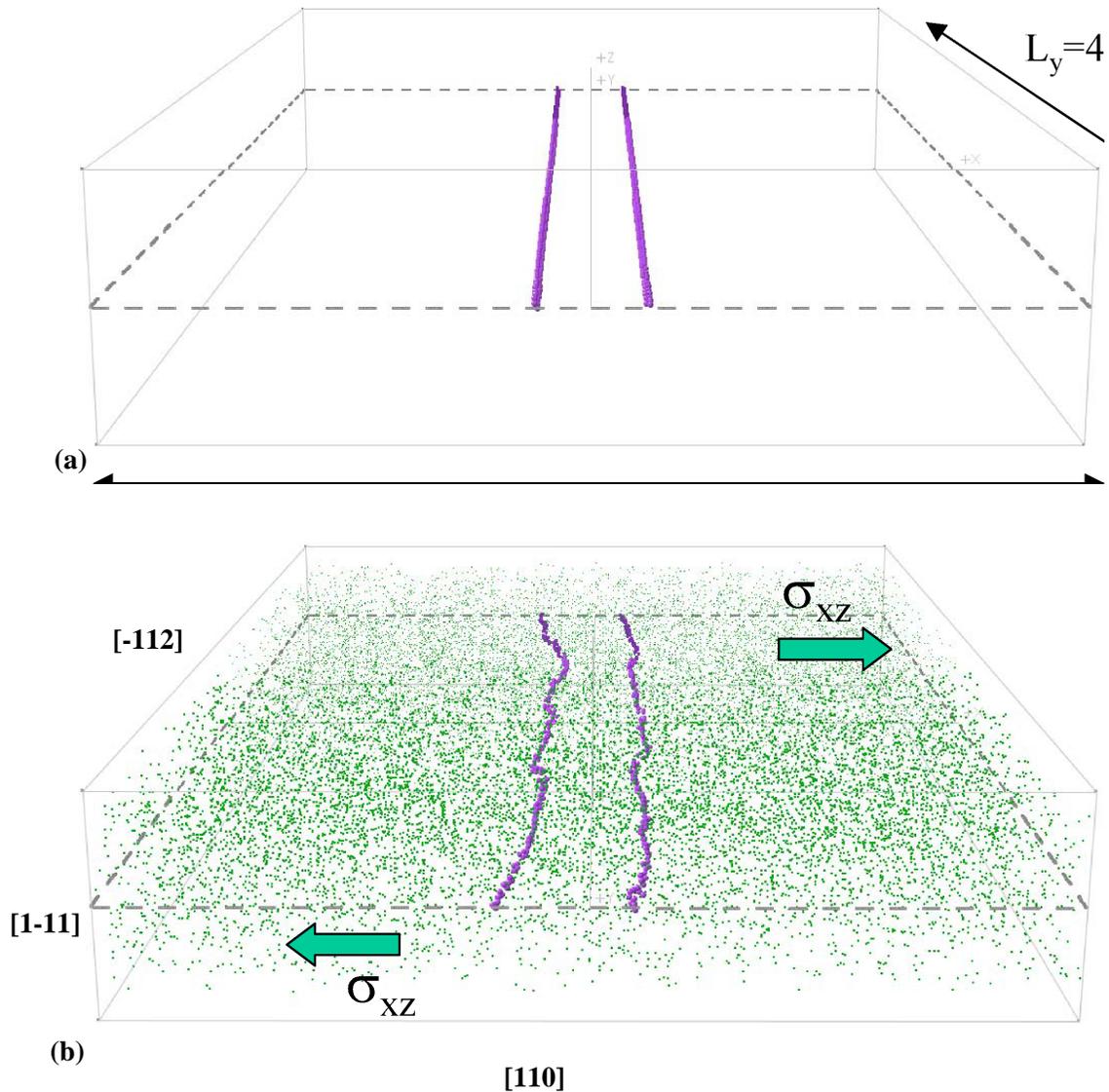


FIG. 3.1 – La boîte de simulation, de taille $L_x=30$ nm, $L_y=43.12$ nm, $L_z=7.32$ nm, se compose de 867000 atomes. Les arêtes de la boîte correspondent aux directions cristallographiques indiquées sur la figure. La dislocation coin se sépare en deux partiels de Shockley. En (a), les sphères bleues représentent les atomes contribuant aux partiels. Il n'y a pas d'atomes Al. En (b), idem pour une concentration en Al de 3% at., les points verts représentent les atomes Al. Deux surfaces libres sont introduites aux bords de boîte, perpendiculairement à la direction Z. Le cisaillement est appliqué sur ces deux surfaces. Le plan de glissement est visualisé par les tiretés.

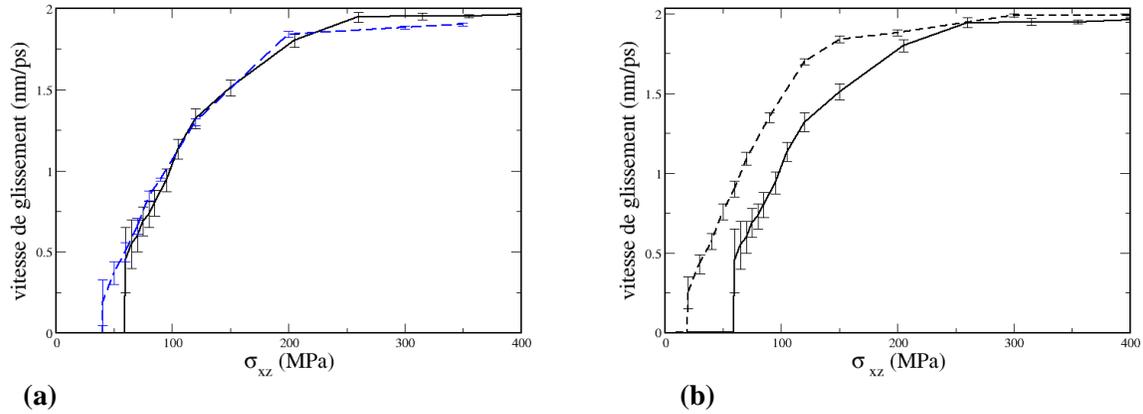


FIG. 3.2 – (a) Vitesse de glissement de la dislocation en fonction du cisaillement dans une solution aléatoire à 3% at. (ligne continue) et dans la même solution (ligne interrompue) dont on a supprimé les atomes Al, hors des 2 plans contigus au plan de glissement. (b) Idem mais avec une solution aléatoire à 3% at. dont on a supprimé les atomes Al dans un seul des deux plans contigus au plan de glissement.

modifiée, ce qui change la distribution spatiale des Al.

Notre seconde expérience est de reprendre la solution aléatoire de la première simulation dans laquelle on supprime tous les atomes Al qui sont hors des plans adjacents au plan de glissement de la dislocation (figure 3.3). La dépendance de V_d en fonction de la contrainte n'est alors pas modifiée de façon significative (figure 3.3(a)). Au contraire, dans notre dernière expérience, seuls les atomes Al appartenant à un seul plan voisin du plan de glissement sont éliminés de l'échantillon étudié dans la première expérience. Sur la figure 3.3(b), on constate que la contrainte seuil est alors réduite d'environ 40 MPa. La suppression des atomes Al, dans ce dernier cas, inhibe la formation ou la séparation de paires Al en plus proche voisin au cours du glissement. Comme l'interaction d'alliage des Al est de nature répulsive au premier voisin, il est justifié de penser que c'est en fait la formation des paires Al qui freine la dislocation. Afin de conclure sur ce point nous avons réalisé des simulations sur des échantillons ne contenant qu'une seule et unique paire d'Al, dont la configuration autour du plan de glissement a été testée.

La configuration de la paire Al – Al présentant le plus de résistance au passage de la dislocation est schématisée sur la figure 3.4 (a). Une paire initialement de troisièmes voisins Al – Al devient un doublet de premiers voisins après le passage de la dislocation. Nous avons étudié le cas d'un échantillon ne contenant qu'un seul doublet Al – Al. La condition périodique suivant la direction $[-112]$ (axe Y sur la figure 3.1) impose, en fait que la dislocation interagit avec une chaîne d'obstacles régulièrement espacés suivant des intervalles égaux à L_y . Sur la figure 3.4 (b), nous avons reporté l'évolution en fonction du temps de la distance entre atomes Al – Al. On constate que les différentes valeurs que prend la distance Al – Al correspondent aux positions indiquées sur le schéma 3.4 (a).

Nous avons constaté qu'une dislocation pouvait être stoppée par un ensemble d'obstacles de dimensions atomiques, les doublets Al – Al. Afin de mieux caractériser cette interaction, nous proposons de développer un calcul simple. Nous avons constaté par simulation numérique que la première partielle de Shockley ne présente pas de résistance au passage sur l'obstacle. Par contre, la seconde partielle est responsable de l'arrêt de la dislocation. La position relative de cette dernière partielle par rapport à l'obstacle peut être estimée comme il suit. Les différentes grandeurs que nous devons introduire dans cet exercice sont présentées sur la figure 3.5.

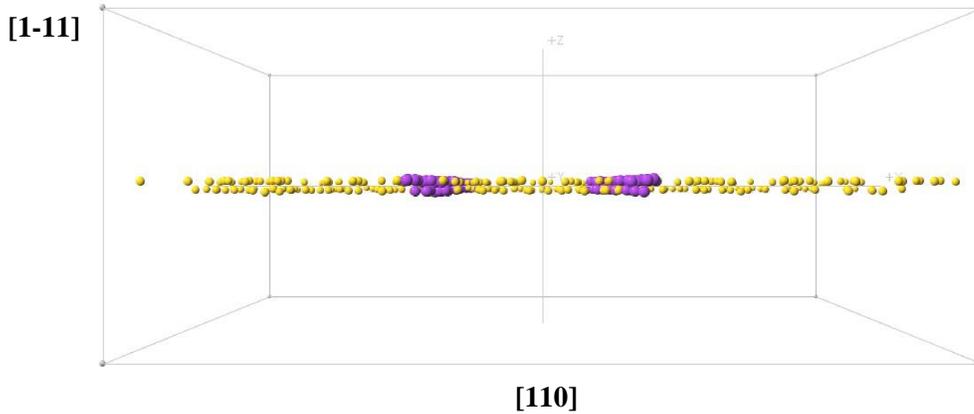


FIG. 3.3 – Echantillon numérique d’une solution aléatoire dont on a supprimé les atomes *Al* (points verts et jaunes), hors des 2 plans contigus au plan de glissement de la dislocation (partielles colorées de bleu). Les directions cristallographiques sont indiquées le long des arêtes de la boîte de simulation.

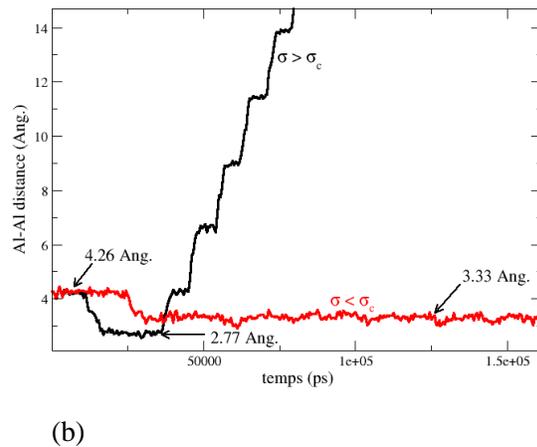
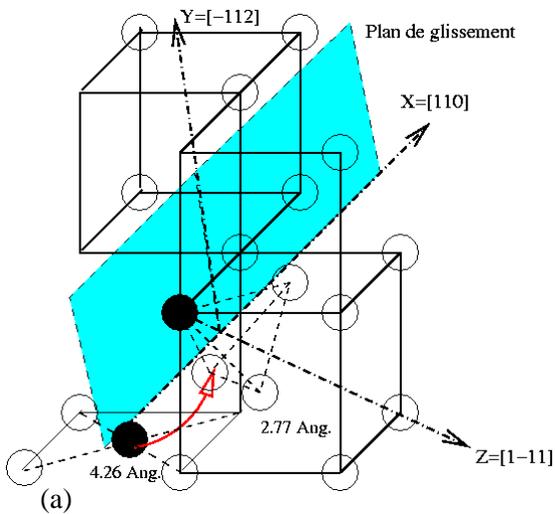


FIG. 3.4 – (a) Schéma représentant la formation d’une paire d’atomes *Al* en premiers voisins lors du passage de la dislocation coin dont le plan de glissement est visualisé par la surface grisée. Les atomes d’*Al* sont initialement second voisins (sphères noire). La flèche courbe indique le mouvement relatif d’un atome *Al*. Les distances entre atomes *Al*, avant et après le passage de la dislocation sont reportées sur la figure. Rappelons que le paramètre de maille du *Ni* pur est de 3,52 . (b) Evolution de la distance entre atomes de *Al* lors du cisaillement d’un échantillon ne contenant qu’un seul doublet *Al – Al* décrit en (a). La valeur moyenne de cette distance est indiquée sur le graphique pour les différentes position de la dislocation.

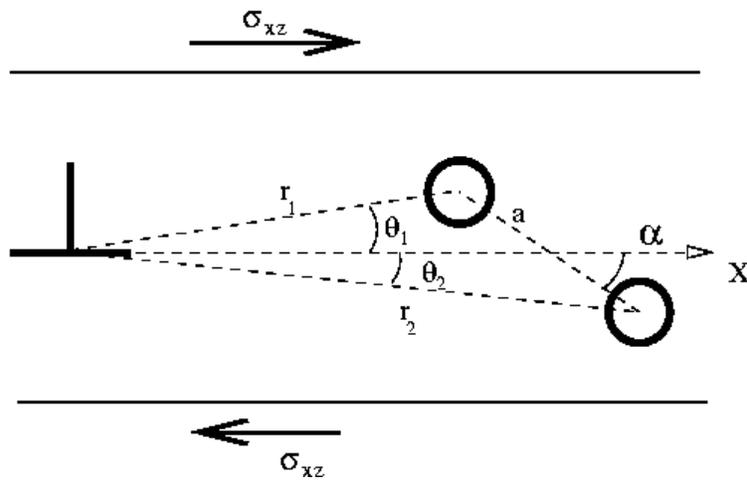


FIG. 3.5 – Schéma décrivant l'interaction d'une dislocation coin avec un obstacle formé d'une pair d'atomes Al .

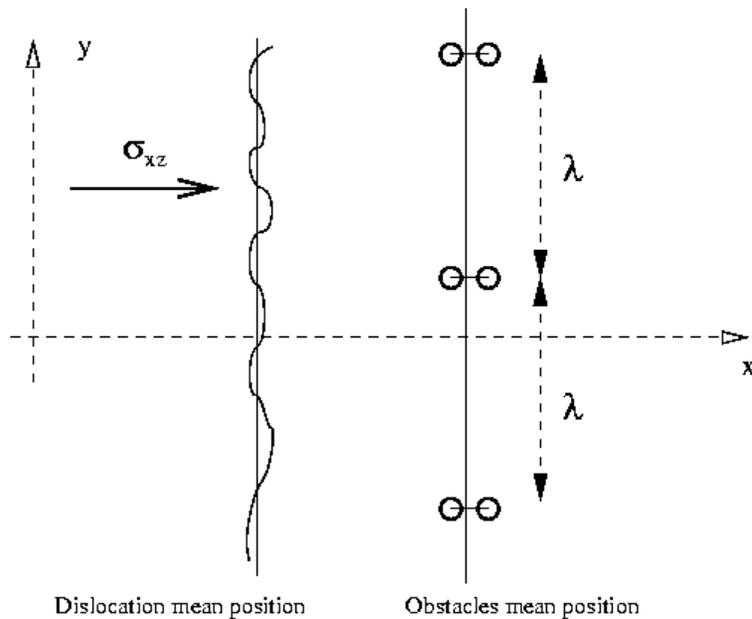


FIG. 3.6 –

D'après la référence [77], l'interaction élastique d'une dislocation coin avec un atome de soluté s'écrit :

$$W(r) = \beta \frac{\sin\theta}{r} \quad (3.1)$$

où θ est l'azimute du défaut cristallin par rapport au plan de glissement, r est la distance entre le défaut et le coeur de la partielle, $\beta = \frac{\mu b_e}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} (\nu_s - \nu_a)$ avec le module de cisaillement μ , la partie coin du vecteur de Burger b_e , la coefficient de Poisson ν et respectivement le volume atomique du soluté et de la matrice ν_s et ν_a .

Nous calculons l'énergie d'interaction entre le dipôle Al – Al et la partielle $W_{tot}(x) = W(r_1) + W(r_2)$ en fonction de x (figure 3.5), la distance entre le centre de masse du dipôle et la dislocation partielle. On remarque alors sur la figure 3.5 que par construction géométrique $\sin\theta_1 = \frac{a}{2r_1} \sin(\alpha)$ et $\sin\theta_2 = -\frac{a}{2r_2} \sin(\alpha)$ où la distance a entre les atomes de soluté est introduite. Dans le cas de Ni(Al), ce paramètre dépasse 20% (figure 3.4). On obtient donc :

$$W_{tot}(x) = \frac{\beta a \sin(\alpha)}{2} \left(\frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right). \quad (3.2)$$

En négligeant la composante le long de l'axe Y, on peut écrire

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{x^2 + a^2/4 - ax \cos(\alpha)} \\ r_2 &= \sqrt{x^2 + a^2/4 + ax \cos(\alpha)} \end{aligned} \quad (3.3)$$

, ce qui peut encore être écrit

$$W_{tot}(x) = \frac{\beta a^2 \sin(2\alpha)}{2(x^2 + \frac{a^2}{4})^2} x \quad (3.4)$$

en supposant que x est plus grand que a . Pour $\alpha = p\pi/2$ dans l'équation 3.4, on remarque que $W_{tot} = 0$ car alors soit le dipôle est dans le plan de glissement $\alpha = p\pi$ et la contrainte de la dislocation est nulle, soit le dipôle est en position miroir par rapport au plan de glissement et les interactions avec chacun des deux atomes se compensent exactement. Suivant le système de glissement de la dislocation et les positions des solutés sur le réseau atomique, il est possible de rencontrer ces différents cas de figure. On peut également développer W_{tot} pour $x \ll a$ et l'on obtient :

$$W_{tot}(x) = \frac{\beta a^2 x \sin(2\alpha)}{2(\frac{a^2}{4})^2} \quad (3.5)$$

ce qui est similaire à ce que l'on obtiendrait à partir de l'équation 3.4 pour $x \ll a$. Ce qui nous permet de considérer l'équation 3.4 comme représentant de façon satisfaisante l'interaction dislocation/solutés pour l'ensemble des valeurs de x .

La force suivant l'axe X qui dérive de W_{tot} est donc donnée par la dérivée W_{tot} . Comme il est décrit dans la figure 3.6, nous nous intéressons au cas d'obstacles identiques régulièrement espacés et alignés suivant l'axe Y. Cette configuration a été testée par dynamique moléculaire et s'est révélée représentative de ce que nous avons observé dans une solution aléatoire. La force par unité de longueur qui est due au obstacle est donc $\frac{1}{\lambda} \frac{\partial W_{tot}}{\partial x}$ où λ est la distance entre obstacles.

A cause du cisaillement extérieur σ , la dislocation subit également une force par unité de longueur donnée par σb . Les deux types de force se compensent à l'équilibre mécanique, lorsque la dislocation est stoppée :

$$\sigma b = \frac{\beta a^2 \sin(2\alpha)}{2\lambda(x^2 + \frac{a^2}{4})^2} \left[4 \frac{x^2}{x^2 + \frac{a^2}{4}} - 1 \right]. \quad (3.6)$$

Afin d'obtenir la distance d'équilibre x_{eq} entre la dislocation et la chaîne d'obstacles, nous inversons cette équation dans le cas $|x_{eq}| > a$. Alors l'équation 3.6 devient :

$$\sigma b = 3 \frac{\beta a^2 \sin(2\alpha)}{2x_{eq}^4} \quad (3.7)$$

et cette dernière équation donne

$$x_{eq} = -\left[\frac{3\beta a^2 \sin(2\alpha)}{2\lambda\sigma b}\right]^{\frac{1}{4}}. \quad (3.8)$$

La quantité x_{eq} varie comme l'inverse de la puissance 1/4 de la contrainte extérieure et de la distance entre obstacles. Cela signifie que plus la contrainte extérieure est élevée, plus x_{eq} est faible et par conséquent plus il sera facile pour la dislocation de se décrocher. Il en est de même pour la distance λ . Cette distance peut être considérée comme l'équivalent de la distance moyenne entre obstacle dans une solution solide. Cela nous permet de déduire que lorsque la concentration augmente, λ diminue et par conséquent plus x_{eq} est grand et plus il sera difficile pour la dislocation de se décrocher. Nous tentons actuellement de vérifier par dynamique moléculaire relaxée (à température nulle) la dépendance de x_{eq} par rapport à σ .

Nous supposons maintenant que la dislocation peut être décrochée par les fluctuations thermiques du cristal. Ces fluctuations provoquent en effet des oscillations de la dislocation similaires à ce que l'on peut observer sur une corde vibrante. Si nous notons K la tension de ligne qui caractérise cette corde modèle, alors l'énergie totale (élastique et cinétique) d'une vibration peut s'écrire $Kq^2A_q^2$ où q est le vecteur d'onde et A_q est l'amplitude de l'onde. Considérons maintenant que cette oscillation intervienne sur une portion restreinte de la corde qui est de longueur L , en supposant toutefois que L reste grand devant λ . La corde étant au repos en dehors de la portion de longueur L , les conditions aux bords de ce domaine impose $q = n\pi/L$ où n est l'ordre de l'harmonique du mode oscillant. L'énergie (par unité de longueur) de la corde E_s est minimum lorsque $n = 1$, alors $E_s = K/L\pi^2A_1$. Prenons maintenant en compte l'énergie potentielle due à l'interaction avec la chaîne d'obstacles (équation 3.4) afin d'obtenir l'énergie totale :

$$E_{tot} = \frac{K}{L}\pi^2A_1^2 + \frac{L}{\lambda}(W_{tot}(A_1 + x_{eq}) - W_{tot}(x_{eq})). \quad (3.9)$$

En effet, la portion de corde L (grand devant λ) est en vis à vis d'un nombre d'obstacles environ égal à $\frac{L}{\lambda}$. Dans l'équation 3.9, la valeur optimale de L minimisant l'énergie pour une amplitude fixe A_1 est donnée par :

$$L_{opt} = \sqrt{K\lambda\pi^2A_1^2/(W_{tot}(A_1 + x_{eq}) - W_{tot}(x_{eq}))}. \quad (3.10)$$

Pour un telle fluctuation de la corde, l'énergie impliquée est :

$$E_{tot} = 2\pi A_1 \sqrt{K(W_{tot}(A_1 + x_{eq}) - W_{tot}(x_{eq}))/\lambda}. \quad (3.11)$$

Or, le déplacement minimum, permettant le décrochement de la dislocation est $A_1 = |x_{eq}|$, et par conséquent l'énergie nécessaire pour ce déplacement est :

$$E_b(\sigma, \lambda) = 2\pi|x_{eq}| \sqrt{K(W_{tot}(0) - W_{tot}(x_{eq}))/\lambda} \quad (3.12)$$

soit encore, avec l'approximation décrite ci-dessus :

$$E_b(\sigma, \lambda) = 2\pi \sqrt{\frac{\beta K a^2 |x_{eq}|^3 \sin(2\alpha)}{2\lambda(x_{eq}^2 + \frac{a^2}{4})^2}}. \quad (3.13)$$

La forme de x_{eq} (équation 3.8) nous permet de montrer que pour σ et λ suffisamment faibles, $|x_{eq}|$ est grand devant a et décroît lorsque σ et λ augmentent. La forme de E_b (équation 3.13) nous permet de montrer que lorsque $|x_{eq}| > a$, l'énergie nécessaire au décrochement de la dislocation croît lorsque $|x_{eq}|$ décroît (σ et λ augmentent). Puis lorsque $|x_{eq}| \approx a$, alors cette énergie de décrochement décroît avec $|x_{eq}|$. Le franchissement de cette barrière énergétique E_b correspond au décrochage de la dislocation. On peut émettre l'hypothèse d'un processus thermiquement activé, standard et en déduire un temps d'attente sur obstacle de la forme $\tau = \tau_0 \exp(E_b(\sigma, \lambda)/kT)$. Des calculs de dynamique moléculaire sont en cours afin de confirmer les estimations précédentes.

Nous avons démontré que la formation des paires d'atomes de soluté lors du glissement de la dislocation constitue le principal frein au mécanisme de cisaillement d'une solution solide de type Ni(Al). Dans la matrice de Ni, les paires de Al sont caractérisées par une répulsion à courte portée qui s'oppose à la formation de paires de Al. Le même effet est attendu dans le cas d'une attraction au lieu d'une répulsion. C'est alors la séparation des dimères qui constitue le principal mécanisme du durcissement chimique. Cette dernière conjecture nous permettrait de généraliser nos résultats à de nombreux alliages ayant des énergies d'alliages relativement importantes.

3.3 Modélisation par Monte Carlo cinétique de la croissance sur surfaces métalliques.

Les simulations par Monte Carlo cinétique de la croissance sur surface sont fondées sur un traitement statistique [73, 78] des probabilités d'occurrence de sauts d'atomes entre différents sites d'adsorption. Ces événements, lorsqu'ils sont thermiquement activés, interviennent suivant une distribution de probabilité qui peut être estimée par la théorie des états de transition (TST) [59, 79]. Le résultat de la TST peut être dérivé de différentes manières [80] et se formule comme une loi de type Arrhénius : le taux de réaction d'un événement identifié par l'indice i , par exemple le déplacement d'une particule entre deux sites d'adsorption, est donné par $k_{TST}(i) = \nu(i) \exp(-\Delta E_b(i)/k_B T)$ où ν_i est une fréquence et $\Delta E_b(i)$ est la hauteur de la barrière énergétique à franchir afin de transiter d'un site à l'autre. Si nous admettons que les événements sont indépendants, c'est à dire, leurs réalisations sont non-corrélées dans un intervalle de temps suffisamment petit, alors le taux de réaction correspond à l'inverse du temps moyen d'attente τ_i , nécessaire à la réalisation de l'événement i . Nous nous intéressons à la probabilité p_i que cet événement i se réalise entre l'instant t et $t + \nabla t$, où ∇t est l'incrément de temps qui caractérise l'évolution du système. Dans la limite où ∇t est faible devant chaque τ_i , alors nous remarquons que cette probabilité est proportionnelle à ∇t puisque lorsque ∇t tend vers zéro p_i tend aussi vers une valeur nulle. De même, lorsque τ_i tend vers l'infini, p_i tend également vers une valeur nulle. Ces constatations nous amènent à écrire simplement que $p_i = \nabla t / \tau_i$ dans la limite où $\nabla t \ll \tau_i$. Toutefois, cette détermination peut être établie de façon plus rigoureuse [73, 78] mais cela ne modifie pas notre évaluation de manière significative. La durée ∇t qu'il nous faut choisir en tant que temps caractéristique d'évolution du système est imposée par la relation de fermeture de la distribution de probabilité : $\sum_i \nabla t / \tau_i = 1$ qui assure la réalisation d'un événement pendant ∇t . Ainsi, avec un incrément de temps $\nabla t = \frac{1}{\sum_i 1/\tau_i}$, nous sommes assurés de la réalisation d'un seul événement parmi l'ensemble des possibles. A chaque incrément de temps ∇t , notre algorithme de Monte Carlo effectue donc un choix parmi les événements i en respectant la loi de probabilité p_i . Pour cela, il nous suffit d'utiliser un générateur de nombre aléatoire numérique. Les générateurs standards permettent de tirer un nombre η compris entre 0 et 1, avec une distribution uniforme sur l'ensemble des valeurs de l'intervalle $]0, 1]$. La division de cet intervalle en tranches égales aux différents p_i , définit un ensemble d'intervalles distinctes. Le choix de η , dont la valeur est a fortiori comprise dans l'un des intervalles de longueurs p_i détermine le choix d'un événement i . Pour chaque tirage aléatoire, un événement est donc réalisé en respec-

tant la distribution de probabilité p_i . Après chaque réalisation, la mise à jour des événements possibles permet d'établir une nouvelle évaluation de ∇t . Notons que le dépôt d'atomes sur la surface est également traité de façon statistique. Le flux atomique F , comptabilisant le nombre d'atomes déposés par unité de surface et par unité de temps permet d'introduire une probabilité p_i qui correspond à l'apparition d'un atome supplémentaire sur un site d'adsorption vide, choisi aléatoirement. La quantité p_i est estimée comme le quotient du flux atomique F que divise la surface totale de l'échantillon numérique. Ce processus est supposé indépendant de la température et irréversible.

Vérifions quelles sont les conditions afin que l'état asymptotique de notre modèle soit bien un état conforme avec l'équilibre thermodynamique. Pour cela, il est nécessaire et suffisant que le bilan détaillé soit respecté, c'est à dire que la probabilité n_1 d'occuper un état d'énergie E_1 soit proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp(-(E_1/k_B T))$. Considérons deux états successifs de notre modèle cinétique, ne différant que par une seule position atomique. Si nous supposons que E_1 et E_2 représentent les énergies respectives de chacun de ces états, la barrière énergétique liée au déplacement atomique depuis l'état 1 vers l'état 2 est fixée par E_{1-2} et la barrière énergétique liée à la réalisation inverse par E_{2-1} . Le bilan détaillé impose l'équation suivante :

$$n_1 \exp(E_1/k_B T) = n_2 \exp(E_2/k_B T) \quad (3.14)$$

où n_1 et n_2 sont les probabilités d'occupation des états d'énergies E_1 et E_2 . Dans notre modèle, la TST impose un flux d'événement de première espèce (saut atomique de l'état 1 vers l'état 2) donné par $r_{1-2} = n_1 v_1 \exp[-(E_{1-2} - E_1)/k_B T]$ alors que le flux inverse est donné par $r_{2-1} = n_2 v_2 \exp[-(E_{2-1} - E_1)/k_B T]$. A l'équilibre le bilan globale doit être nul soit : $r_{1-2} - r_{2-1} = 0$. Cette dernière condition est vérifiée si nous choisissons que $v_1 = v_2$ et $E_{1-2} = E_{2-1}$. Ces deux conditions seront imposées dans les différentes simulations qui sont présentées ci-dessous.

Une étude par simulation de Monte Carlo cinétique (KMC) a été menée sur la croissance hétérogène sur surface cristalline reconstruite. La cinétique de croissance sur surfaces présente l'intérêt principale que son analyse peut être réalisée in situ, dans le bâti à ultra-vide où est effectué le dépôt. La simulation par KMC permettant de modéliser la cinétique de croissance au cours du dépôt, la comparaison expérience/simulation permet de déterminer les processus atomiques participant à la croissance. Nous nous sommes concentrés sur le cas du système Co/Au(788) dont les propriétés magnétiques liées au Co suscitent un intérêt important pour le magnétisme de nano-objets.

La croissance hétérogène d'un film de Co sur une surface vicinale de Au(111) est étudiée expérimentalement par l'équipe de Sylvie Roussel (GPS). Une analyse fine de la reconstruction $2\sqrt{3}$ de la surface d'or a été menée au microscope à effet tunnel à balayage (STM). La maîtrise de réalisation de ce type de surface a permis de contrôler parfaitement la structure de la surface vicinale. La coexistence des deux types d'empilements, hexagonal compacte (hc) et cubique face centrée (fcc) sur la surface d'or fait apparaître des lignes de faute d'empilement qui s'alignent perpendiculairement aux bords de marche de la vicinale. Sur cette structure régulière, à l'échelle du micron, un dépôt de Co est réalisé à température et flux variables. Observé post-mortem par STM, des plots de Co apparaissent avec une forte corrélation spatiale et une distribution mono-disperse pour une gamme de température très large (figure 3.7). Du point de vue de la modélisation, l'intérêt est de déterminer les hétérogénéités majeures du substrat Au(788) qui déterminent les propriétés du dépôt de Co : distribution et tailles des plots ainsi que l'influence des paramètres de contrôle expérimentaux, température et flux du dépôt.

Les simulation KMC de type BKL [73] ont permis d'élucider les mécanismes déterminants qui participent à la croissance des plots de Co. La seule spécificité retenue comme prépondérante, en accord avec les observations STM (figure 3.7 (e)) est la possibilité d'insérer des atomes de Co en lieu et place de certains atomes Au situés aux jonctions des lignes de fautes (frontières entre les zones couvertes par les empilements hc et fcc) et des marches de la surface vicinale. Par rapport à une croissance sur surface homogène, deux événements

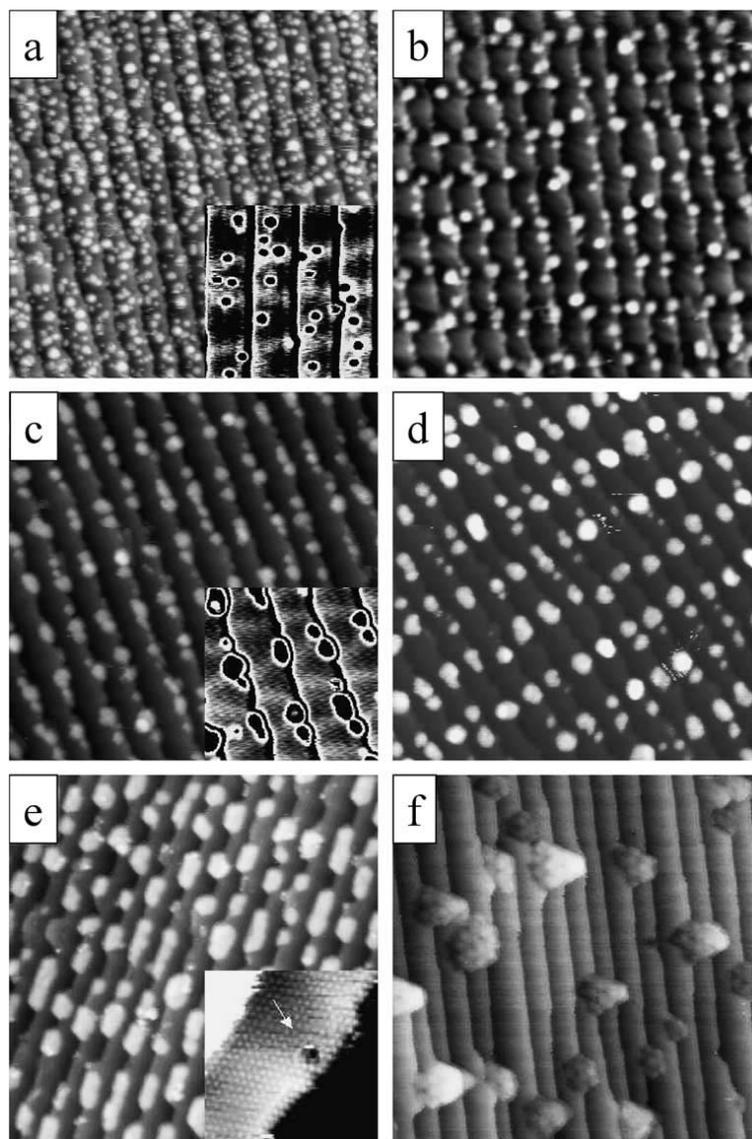


FIG. 3.7 – Images STM d'un film de Co déposé sur une surface $Au(788)$ pour différentes températures T et différents taux de couverture τ . La largeur des images correspond à 50 nm. (a) $T = 40$ K, $\tau = 0.6$ ML, l'insert correspond à un agrandissement de 16 nm de large qui permet de montrer les bords de marche (ligne blanche) ; (b) $T = 65$ K, $\tau = 0.3$ ML ; (c) $T = 95$ K, $\tau = 0.3$ ML ; (d) $T = 170$ K, $\tau = 0.4$ ML ; (e) $T = 300$ K, $\tau = 0.3$ ML, l'insert correspond à un agrandissement de 8 nm de large qui permet de montrer un échange entre un atome Au de la surface et un atome Co du dépôt ; (f) $T = 430$ K, $\tau = 0.4$ ML.

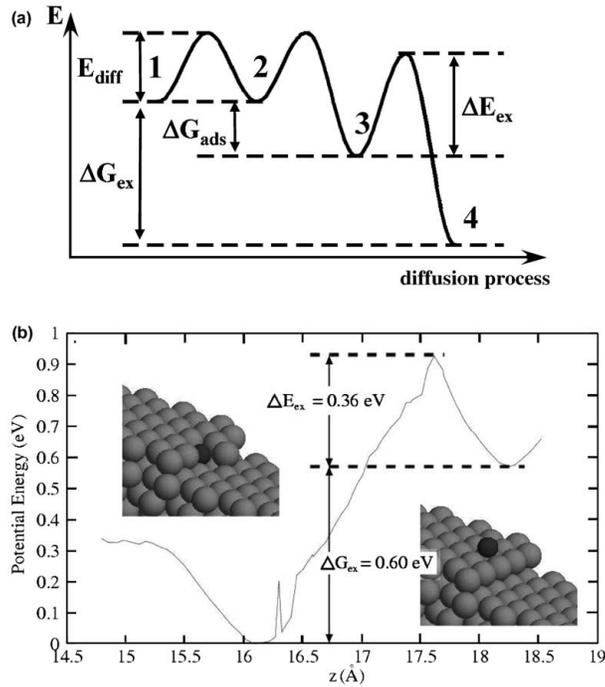


FIG. 3.8 – (a) Paysage énergétique modèle utilisé dans le KMC. Un atome *Co* diffuse sur la surface sans défaut, par exemple de (1) vers (2). La barrière énergétique est alors E_{diff} . Lorsqu’il est à proximité de l’intersection entre les lignes de faute et les marches, l’atome peut visiter un site (3) sur lequel il est plus favorable de rester (distorsion du réseau favorable). La barrière d’énergie à franchir pour sortir de ce site est $E_{diff} + \Delta G_{ads}$. Un processus d’échange peut intervenir lorsque l’atome de *Co* est sur un site de type (3) avec un atome d’*Au* sous-jacent. Ce processus est modélisé par un événement dont la barrière d’activation est ΔE_{Ex} . À l’inverse, le processus de désinsertion de l’atome de *Co* nécessite le franchissement d’une barrière de potentiel $\Delta E_{Ex} + \Delta G_{Ex} - \Delta G_{ads}$. (b) Résultats des calculs de dynamique moléculaire de C. Goyhenex et H. Bulou [81]

atomiques ont été ajoutés au modèle : une adsorption préférentielle pour les atomes de *Co* sur les sites du réseau à proximité des intersections entre lignes de faute et bords de marches, et le processus d’insertion d’un atome de *Co* à la place d’un atome *Au* de la surface situé au dessous du site d’asorption préférentielle. Afin d’éviter la modélisation de la couche d’or, dont seuls quelques atomes bougent lors de l’insertion des atomes de *Co*, nous avons remplacé l’insertion par une adsorption préférentielle du *Co* sur certains sites atomiques du réseau, répartis comme il a été observé par STM. Les barrières d’activation (figure 3.8) des processus de migration atomique ont été estimées par dynamique moléculaire par C. Goyhenex et H. Bulou [81] ou trouvées dans la littérature [82]. Dans notre modèle, les atomes de *Co* se déplacent sur un réseau à deux dimensions de symétrie hexagonale.

Les images de STM (figure 3.7) et les résultats de simulation (figure 3.9) montrent une similitude très satisfaisante en regard de la simplicité de notre modèle. La simple adjonction des processus d’adsorption préférentielle au modèle KMC modifie complètement la morphologie du film de *Co*. De manière plus quantitative, nous nous sommes intéressés à la densité maximale d’îlots, mesurée pour différentes températures. Les résultats des simulations sont comparés à l’analyse expérimentale sur la fig.4 avec un bon accord. Pour une gamme de température comprise entre 100K et 200K, la croissance est organisée avec des plots de *Co* de taille comparable, répartis régulièrement sur le substrat.

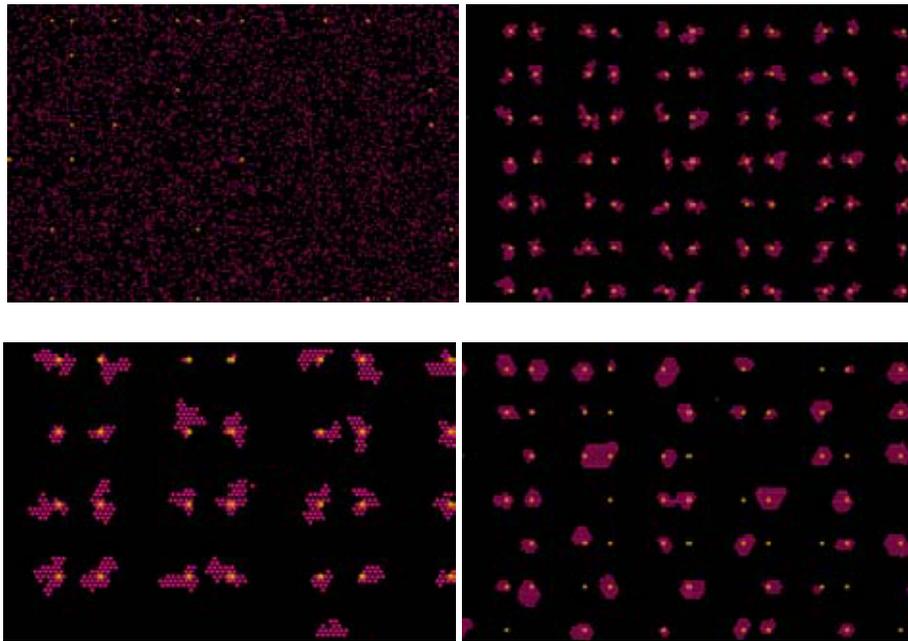


FIG. 3.9 – Images de simulation KMC sur un réseau présentant des sites où l’adsorption d’un atome de Co est préférentielle. Pour un flux de 1 mono-couche/min, sur la première ligne, de gauche à droite les températures de dépôt sont $T = 40$ K et $T = 80$ K. Sur la seconde ligne, les températures sont $T = 130$ K et $T = 300$ K.

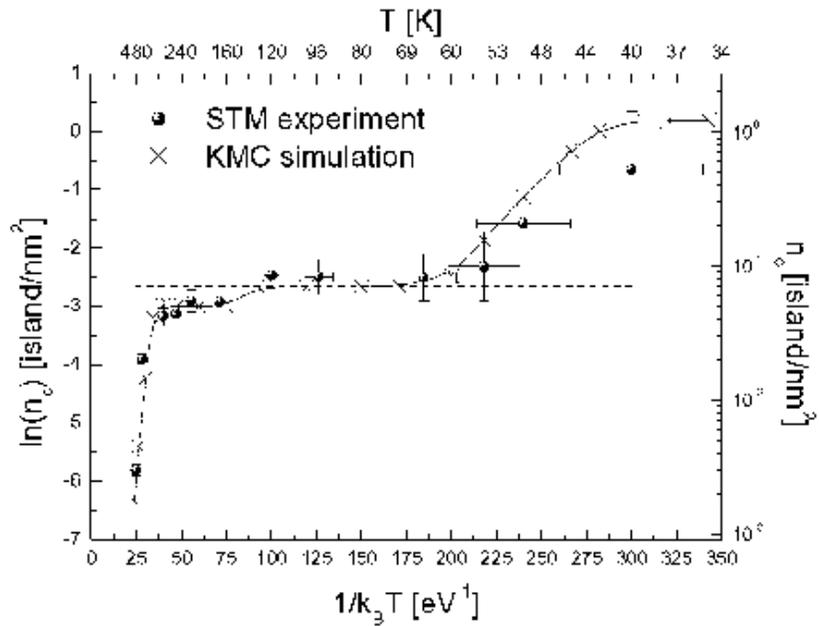


FIG. 3.10 – Densité critique d’agrégat de Co en fonction de la température (coordonnée d’Arrhenius). Comparaison expérimentale et simulations.

Les développements de notre code KMC devraient permettre d'intégrer les effets de canaux de diffusion que génèrent les lignes de faute d'empilement [83], ainsi que les barrières Schöbel liées aux marches. Ces extensions, si elles contribuent à améliorer quantitativement nos comparaisons avec l'expérience, ne devraient pas modifier de manière significative les résultats déjà obtenus. Le caractère multi-couches des films de Co pourrait également être modélisé facilement dans les développements du code. Le plus problématique serait peut être d'inclure dans la modélisation la surface d'or, car il serait alors nécessaire de prendre en compte les effets de déformation élastique responsables de la reconstruction.

Une autre étude de Monte Carlo cinétique (KMC) porte sur le dépôt de cuivre sur une surface de cuivre (111). Les observations de microscopie d'électrons lents (LEEM), réalisées au SPCSI [84] ont mis en évidence un mode de croissance singulier de ce système Cu/Cu(111). En effet, les observations directes au LEEM, effectuées en temps réel montrent que la morphologie du film de Cu est généralement de forme hexagonale. Cependant, de façon épisodique, un îlot de forme triangulaire germe et croît avec une vitesse de croissance qualitativement inférieure à celle des hexagones. Des validations expérimentales ont été réalisées afin d'écartier une éventuelle pollution de la surface par le monoxyde de carbone. L'objectif de nos simulations est de proposer un modèle réaliste pour la croissance d'un film métallique avec une compétition entre différentes symétries. Ce type de problématique se retrouve pour d'autres systèmes [85].

Notre première hypothèse de travail est que la croissance d'un îlot de cuivre peut se produire en position fautive par rapport à la surface (111). C'est à dire que les atomes appartenant à l'îlot se placent sur des sites correspondant à un empilement hexagonale compacte (hc) au lieu de cubique face centrée (fcc) pour le cas d'une surface de cuivre. La migration atomique entre des sites fautés ou non fautés est un mécanisme réaliste qui est confirmé par les calculs de dynamique moléculaire, réalisés par C. Marinica avec un potentiel de type EAM [86]. Pour un atome seul, les sites fautés constituent des puits de potentiel un peu moins profonds que les sites non fautés mais ce sont toutefois des positions stables. Les barrières d'activation pour un atome seul en position fautive et non fautive sont respectivement : 41 meV et 37 meV. Ces barrières sont relativement basses par rapport à d'autres surfaces métalliques ce qui induit une migration très rapide, et même de la diffusion par tunneling à basse température [87].

Sur une surface d'orientation (111), un îlot est délimité par des lisières formant des marches parallèles deux à deux. Chaque paire de marches se faisant face comporte une marche de type A et une marche de type B. Notre seconde hypothèse est que pour un îlot en position fautive, il existe une anisotropie de diffusion le long des marches de type B, par rapport aux marches de type A de la surface (111). Ceci a été confirmé par des calculs de barrière effective. En effet, l'ensemble des barrières d'activation des processus atomiques a été estimé par dynamique moléculaire statique, i.e., la minimisation de l'énergie potentielle totale suivant une coordonnée de réaction imposée. Cependant, un calcul dynamique a été nécessaire pour le cas de la diffusion en bord de marche pour lequel des processus de saut atomique multiple ont dû être envisagés [72]. L'influence notable de ces événements particuliers a été démontrée dans le cas des surfaces (111) d'or et d'argent [88]. Afin de prendre en compte ces migrations en bords de marche, C. Marinica a mesuré le coefficient de diffusion le long des marches par dynamique moléculaire pour différentes températures. La barrière d'activation effective ΔE peut être déduite en inversant la loi : $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$. Une description de cette méthode est donnée dans la référence [89]. Le passage des angles entre des marches voisines peut également être la source d'une anisotropie de croissance entre les marches de type A et B. Notre modèle KMC permet de prendre en compte l'ensemble de ces événements (figure 3.11).

Les travaux de simulation KMC ont permis de déterminer les principaux mécanismes qui participent à la croissance en tenant compte des singularités dues à l'anisotropie de la surface cristalline. Les résultats obtenus avec la simulation sont conformes aux observations expérimentales. Comme le montre la figure 3.12, la croissance du film de Cu se produit avec deux morphologies bien distinctes : triangulaire lorsque le couche

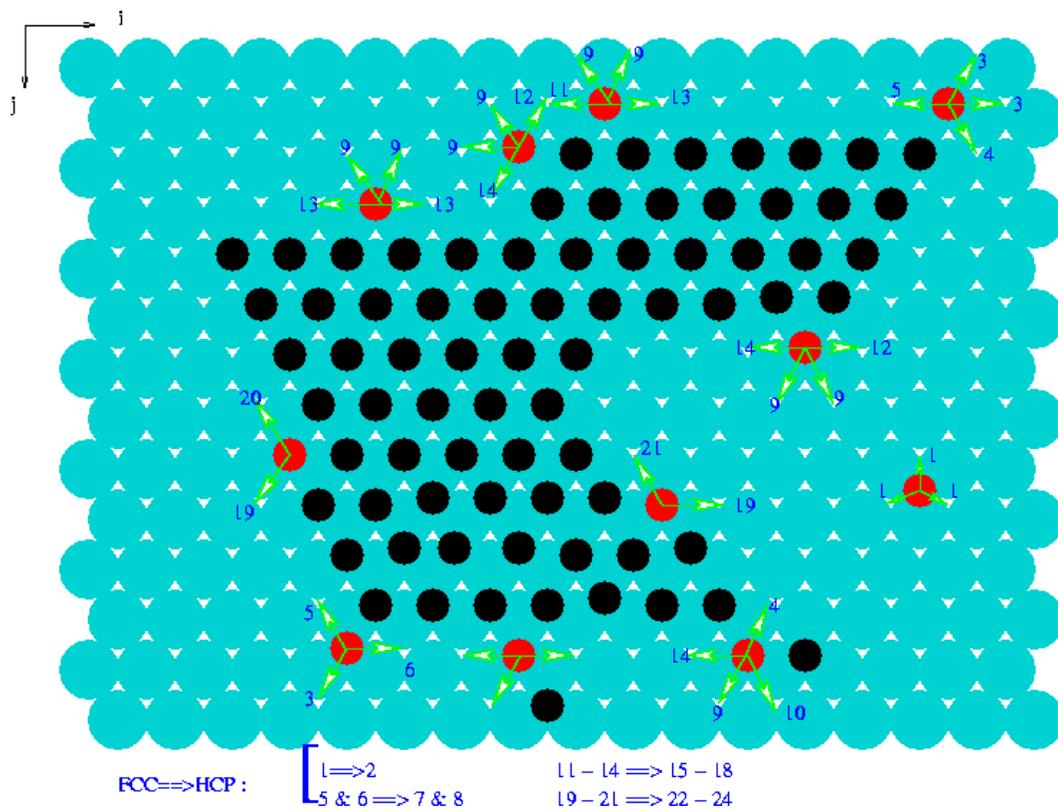


FIG. 3.11 – Schéma représentant les différents événements pris en compte dans le modèle de Monte Carlo cinétique pour la croissance de $\text{Cu}/\text{Cu}(111)$. Chacun de ces événements est différencié suivant le site d'adsorption : fauté (hc) ou non fauté (fcc). Le mouvement de type 1 est un saut d'atome isolé depuis un site d'adsorption fcc vers hc. Le mouvement de type 2 (non représenté) correspond à l'inverse.

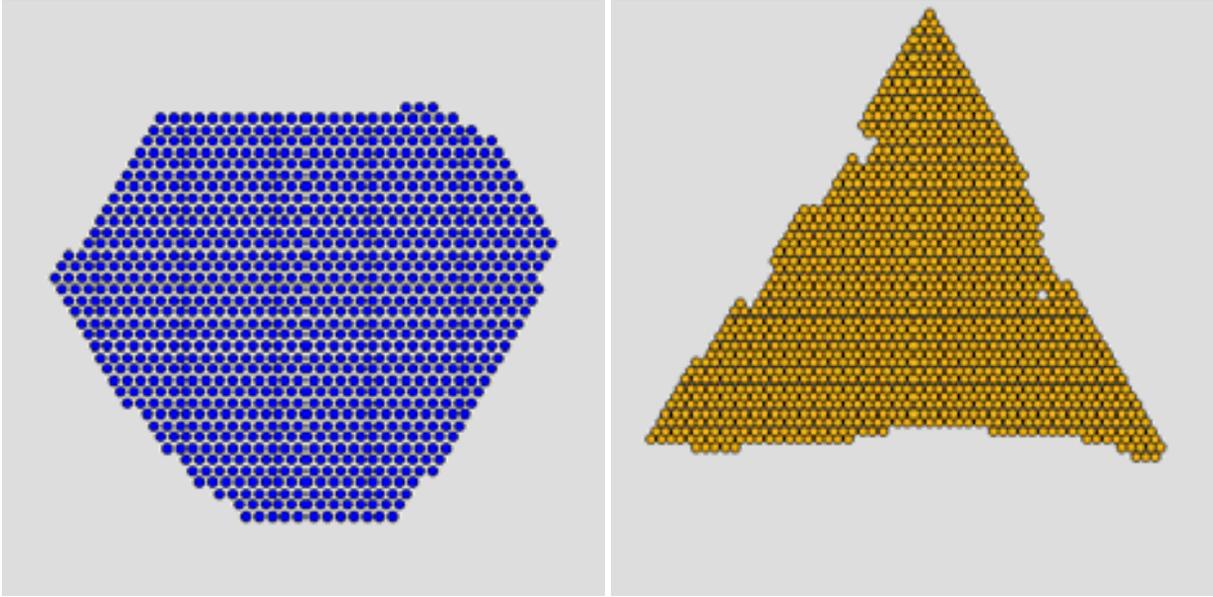


FIG. 3.12 – Simulation KMC pour le système $Cu/Cu(111)$. A gauche, un îlot de Cu croît en position non-fautée alors qu'à droite l'îlot croît en position fautée.

de Cu est fautée, hexagonale lorsque la couche est non fautée.

La croissance commune et l'interaction possible des deux morphologies restent à étudier. Les calculs de barrière de diffusion le long des marches et le passage des angles sont actuellement approfondis par C. Marinica et C. Barreteau. Ces calculs devraient nous permettre de conclure sur nos hypothèses. Les observations expérimentales de L. Douillard [84] montrent également la possibilité de croissance multi-couches avec des couches de symétries différentes : îlot de formes triangles sur couche de forme hexagonale. Il devrait être possible de tenir compte de ces effets multi-couches dans notre modélisation.

3.4 Modélisation du spectre optique de réseaux anharmoniques

Considérant l'évolution d'une particule dans un potentiel $V(X)$, l'hamiltonien de cette particule est donné par :

$$h(P,X) = \frac{P^2}{2m} + V(X) \quad (3.15)$$

où m est la masse de la particule, X est le déplacement par rapport à la position de moindre énergie potentielle et P est la quantité de mouvement. Afin d'étudier la dynamique d'une particule de faible masse, la mécanique quantique est requise et on note donc la règle de non commutation $[X, P] = i\hbar$. Pour des mouvements de faibles amplitudes, $V(X)$ peut être développé en série de Taylor : $V(X) = A_2X^2 + A_3X^3 + A_4X^4$ où les coefficients A_2 , A_3 et A_4 dépendent de l'environnement local de la particule. L'équation de Schrödinger est résolue par projection sur la base des états de Bose-Einstein, ce qui permet d'obtenir une matrice qui est diagonalisée numériquement. Le résultat est comparé, figure 3.13 à une quantification semi-classique [90] dans le cas d'un potentiel double-puits. Les plus faibles valeurs propres de la matrice tendent chacune vers une limite finie lorsque le nombre d'états de Bose-Einstein est suffisamment élevé. Ce mode de calcul est en principe exact lorsque le nombre d'états de base est suffisamment élevé, typiquement une centaine.

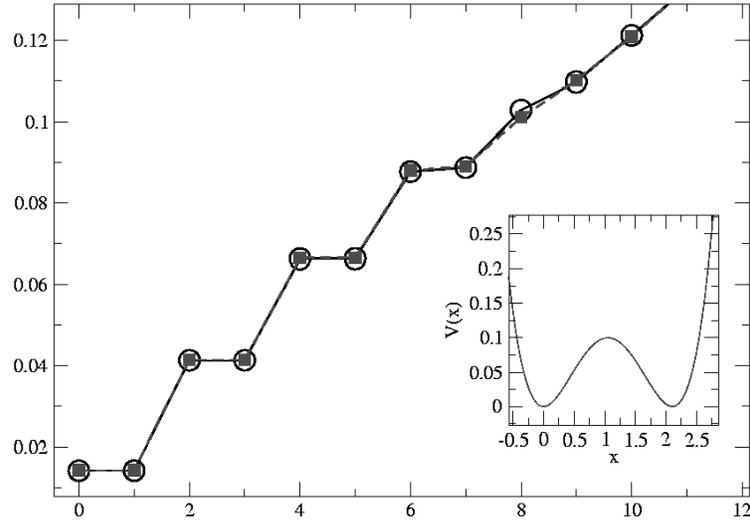


FIG. 3.13 – Niveaux énergétiques d'un atome d'hélium, plongé dans un potentiel double-puit (encart). L'énergie est portée en ordonnée (eV). Les états sont calculés par deux méthodes : quantification semi-classique (carrés pleins) et diagonalisation dans une base constituée d'états de Bose-Einstein (cercles vides).

Lorsque les particules ne sont plus indépendantes mais au contraire suffisamment proches au sein d'un réseau régulier, les déplacements des premiers voisins sont couplés. Pour de faibles mouvements et donc de faibles différences entre les déplacements atomiques, ce couplage peut également être développé en série. Par souci de simplicité, le développement est limité aux termes quadratiques, mais les termes d'ordres supérieurs ont été testés et ne modifient pas les résultats de façon significative. L'hamiltonien du système de particules est alors :

$$H = \sum_l [h_l(P_l, X_l) - C \sum_{j=\langle l \rangle} (X_l - X_j)^2] \quad (3.16)$$

où $\langle l \rangle$ comptabilise les premiers voisins du site l , C est le coefficient de couplage dont l'amplitude est telle que la largeur de bande de phonon est seulement de quelques pour cent par rapport à l'excitation élémentaire. Le modèle ainsi obtenu correspond au modèle de Klein-Gordon non linéaire. L'approximation harmonique traditionnelle consiste à négliger les coefficients A_3 et A_4 , ce qui permet de calculer raisonnablement l'excitation élémentaire, c'est-à-dire la branche de phonon optique. Lorsque $C = 0$, les modes propres, solutions de l'équation de Schrödinger, peuvent être écrits sous forme de superpositions linéaires de produits des états à une particule. On obtient ainsi un ensemble de fonctions de Bloch que l'on utilise comme base de projection afin de traiter le cas du couplage non nul (mais faible) par diagonalisation de la matrice de projection de H . Un excellent accord a été obtenu entre notre calcul et les calculs sur de petits systèmes ayant une faible anharmonicité [23], ainsi que pour le cas purement harmonique de taille relativement grande (33 particules). Dans le cas d'un potentiel local $V(X)$ qui serait mou, les fréquences propres issues du calcul sont reportées sur la figure 3.14 pour différentes valeurs de l'intégrale de couplage C . On distingue les contributions des différentes branches dues aux excitations non linéaires, le biphonon $\{2\}$ et le triphonon $\{3\}$ dont les fréquences sont inférieures respectivement aux bandes correspondants aux états non-liés à 2 phonons $\{11\}$ et 3 phonons $\{111\}$.

Pour une valeur de C suffisamment élevée, les modes non linéaires se confondent avec les bandes de phonons non liés. Pour chacun de ces modes, la valeur seuil de C_s diffère. Autour de cette valeur seuil, on montre en fait que l'hybridation des différents états, linéaires et non linéaires, dépend du vecteur d'onde et qu'il y a

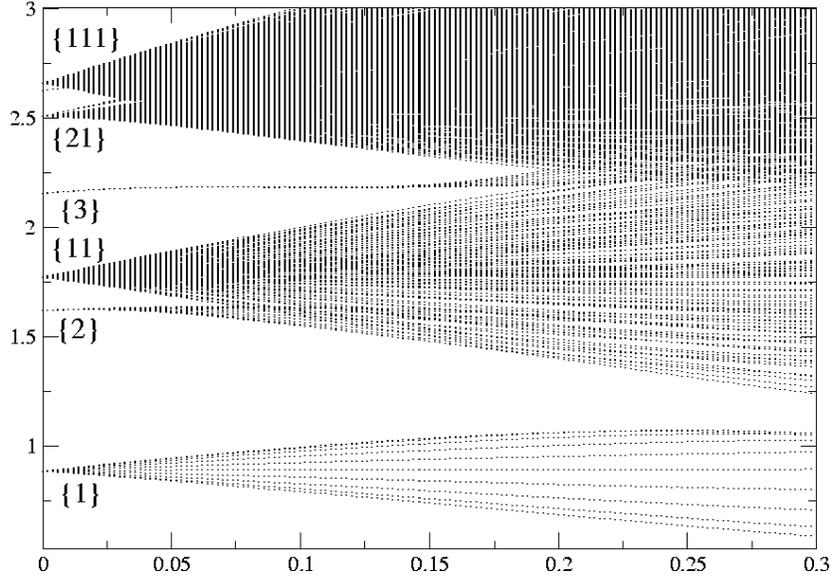


FIG. 3.14 – Energie (sans dimension) des états de phonon d’une chaîne anharmonique, en fonction de l’intégrale de couplage C . On distingue la branche des phonons optiques $\{1\}$, les bandes des états multi-phonons $\{11\}$ et $\{111\}$, les branches des biphonons $\{2\}$ et triphonons $\{3\}$ ainsi que l’association d’états de phonons et de biphonons $\{21\}$. Les paramètres du modèle sont $A_3 = 0.13$ et $A_4 = 0.01$ ($m = \hbar = 1$).

alors formation de pseudogaps au lieu de gaps (figure 3.15). En deçà de C_s , un gap sépare en effet la bande du biphonon de la bande à deux phonons non liés. Par contre, pour $C \approx C_s$, la bande du biphonon se confond avec celle à deux phonons au centre de la zone de Brillouin alors qu’un gap persiste en bord de zone. La spectroscopie des cristaux de di-hydrogène solide sous haute pression [18] montre une transition similaire à celle qui apparaît dans la figure 3.14 au passage de C_s pour le biphonon. La variation de l’intégrale de couplage C pourrait alors être induite par la variation de pression hydrostatique. Pour une valeur donnée de C , la figure 3.15 montre les différentes branches de phonon dans la première zone de Brillouin du réseau. Les gaps de fréquences qui s’ouvrent entre les excitations linéaires et nonlinéaires dépendent de l’anharmonicité du réseau. La mesure expérimentale de ces quantités permet de quantifier les paramètres A_3 et A_4 (voir par exemple les cristaux de CO_2 , N_2O et OCS [16]), de la même façon que les mesures des branches de phonons permettent de déterminer les coefficients A_2 et C . Ces paramètres peuvent être directement reliés aux potentiels effectifs représentant les interactions entre les particules et leur environnement, que cela soit dans un métal ou dans un ensemble de molécules. Pour plus de détails, on pourra consulter l’article No. 5.3.

Nos calculs permettent également d’évaluer le facteur de structure dynamique du réseau de Klein-Gordon non linéaire, à basse température. Cette quantité est directement mesurable par des mesures de diffusion de neutron inélastique. La probabilité de transition sous irradiation est proportionnelle au facteur $S(q, \omega)$ [22] :

$$S(q, \omega_{\psi(Q)}) = \frac{1}{S} \left| \sum_j \langle \psi_0 | e^{iq \cdot r_j} \psi(Q) \rangle \right|^2 \quad (3.17)$$

où S est le nombre de site du réseau, ψ_0 et $\psi(Q)$ sont respectivement l’état fondamental et l’état excité de moment Q , $\hbar\omega_{\psi(Q)}$ est l’écart en énergie entre ces deux états, r_j est la position de la particule située au site j , q est la variation de moment des particules incidentes. Grâce à nos développements numériques, nous pouvons calculer les états ψ_0 et $\psi(Q)$, ainsi que leurs énergies respectives. Il nous est donc également possible de cal-

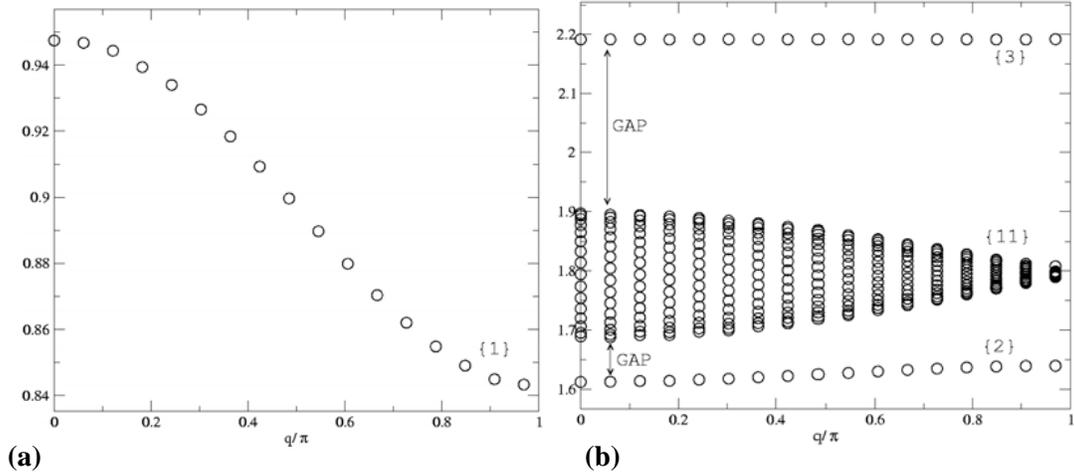


FIG. 3.15 – (a) Branche de phonon optique $\{1\}$. (b) Bande des états à 2 phonons $\{11\}$, du biphonon $\{2\}$ et du triphonon $\{3\}$. Les paramètres du modèle sont $C = 0.05$, $A_3 = 0.13$ et $A_4 = 0.01$ ($m = \hbar = 1$). La première zone de Brillouin est portée en abscisse et l'énergie en ordonnée (sans dimensions).

culer $S(q, \omega)$. Nos résultats sont reportés sur la figure 3.16. Dans les premières zones de Brillouin du réseau, on remarque que la contribution du biphonon (figure 3.16(b)) au facteur de structure, si elle reste nettement inférieure à celle du phonon (figure 3.16(a)), domine largement la contribution due aux états à deux phonons (figure 3.16(c)). En bord de zone de Brillouin, les estimations du gap et de l'amplitude de $S(q, \omega)$ pour le biphonon, permettent d'établir une relation univoque entre ces grandeurs et les coefficients A_4 et A_3 . Nous constatons également qu'un développement au premier ordre en perturbation, par rapport au couplage inter-site permet d'obtenir une estimation satisfaisante de $S(q, \omega)$. Ces travaux devraient être soumis pour publication dès le début d'année 2005.

Des calculs sur un réseau à deux dimensions ont également été réalisés et confirment les résultats obtenus sur une chaîne. Il devrait également être possible d'établir l'équivalence entre les états liés de phonon quantique et les breathers classiques dans la limite des hautes énergies [23]. Ces breathers sont solutions des équations de mouvement de mécanique classique pour un réseau anharmonique. Ils ont fait l'objet de nombreuses études théoriques (voir les références dans [74]). En particulier, les solutions de type breathers constituent l'explication des simulations numériques de E. Fermi, sur la chaîne Fermi-pasta-Ulam (FPU) [66].

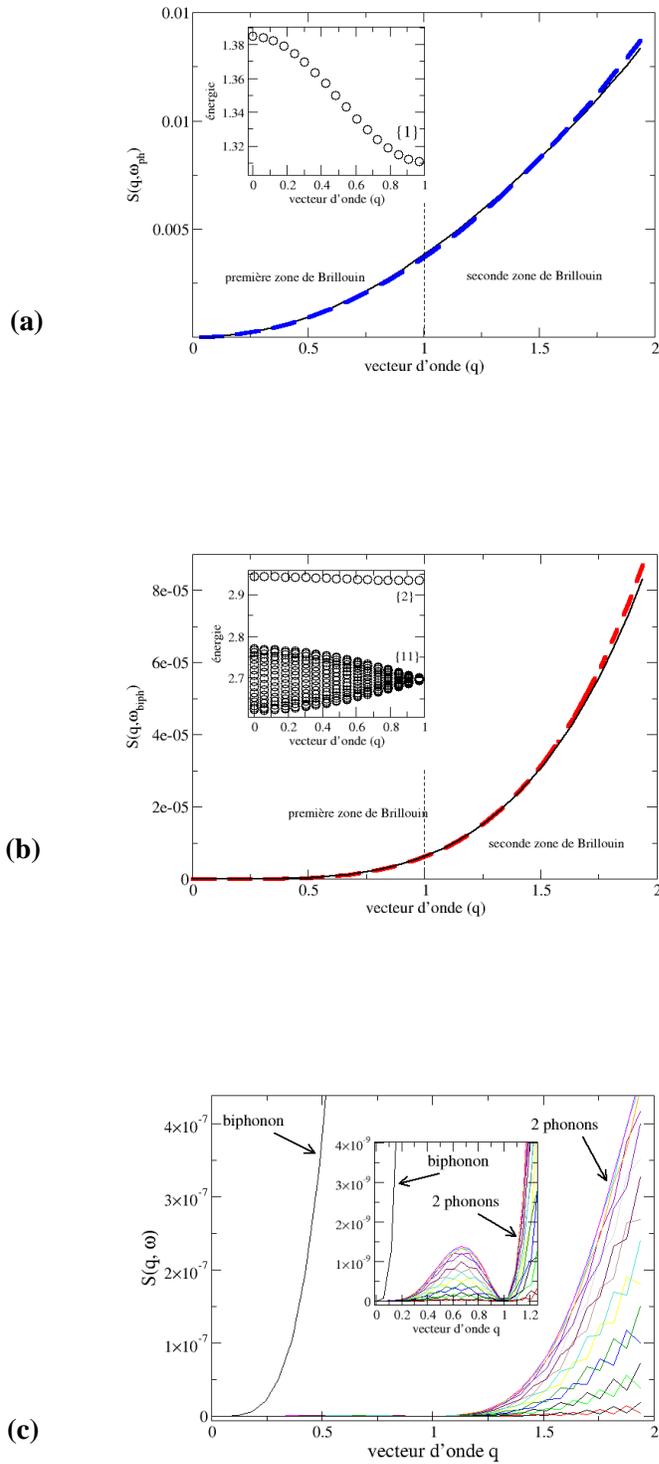


FIG. 3.16 – (a) Facteur de structure dynamique des phonons en fonction du vecteur d'onde et pour $A_4 = 0.2$, $A_3 = 0$, et $C = 0.05$. Comparaison du calcul numérique (ligne continue) et du calcul en perturbation par rapport au couplage (tiretés). Le spectre énergétique du phonon est reportée dans l'insert. (b) Idem (a) pour le biphonon. (c) Idem (a) pour les états à deux phonons.

Chapitre 4

Conclusion

... a biologist at the University of California at Berkeley ... had asserted that science itself might be ending, and not because of the skepticism of a few academic sophists. Quite the contrary. Science might be ending because it worked so well.

John Horgan, The End of Science.

Les problématiques soulevées par les travaux à l'échelle mésoscopique ont orienté mes recherches vers l'échelle atomique. Cette démarche est commune à beaucoup de modélisateurs : cherchant à diminuer les incertitudes propres à un modèle, on préfère alors se concentrer sur un modèle aux échelles inférieures de temps et d'espace. En général, le nouveau modèle, dont on attend plus de précision, ne permet pas de traiter le premier problème directement. Il est alors nécessaire d'élaborer une transition entre les deux méthodes en établissant un couplage multi-échelle. Ce couplage peut prendre différentes formes suivant la difficulté du problème. Par exemple, nous avons étudié le cas du couplage fort entre la théorie de la cinétique de séparation de phase et la théorie de l'élasticité des milieux continus. Les deux théories ont été incorporées dans un modèle unique. Nous avons également étudié le cas du couplage faible entre la dynamique moléculaire et le Monte Carlo cinétique. Les paramètres physiques nécessaires aux simulations de Monte Carlo cinétique ont été calculés en dynamique moléculaire. Ce dernier type de couplage peut également être réalisé à partir de calculs de structures électroniques [94]. Le couplage de différents modèles, qu'il soit fort ou faible, demeure cependant un exercice difficile. Il implique la maîtrise de différentes approches, mais surtout il restreint la portabilité des modèles mis en jeu. En effet, les hypothèses imposées par chacun des modèles utilisés ne se sont pas identiques. C'est donc les deux ensembles d'hypothèses qui doivent être vérifiés pour l'application du modèle résultant du couplage.

Parmi les différents problèmes abordés, il est un dénominateur commun qui est leur résolution numérique. Cette résolution permettant d'intégrer directement les interactions à plusieurs corps, les corrélations atomiques, ainsi que les effets non linéaires. Les méthodes numériques offrent donc un potentiel relativement vaste permettant de repousser les limites de la théorie. Les progrès considérables des calculateurs ne sont toutefois pas suffisant pour modéliser toute la physique de la matière, à partir du seul premier principe. En attendant l'avènement de l'ordinateur quantique dont certains espèrent qu'il augmentera de façon considérable la puissance de calcul, c'est donc le développement des différents modèles et leurs combinaisons via certains couplages qui constituent le progrès le plus plausible pour notre époque. C'est dans cette perspective que les travaux présentés dans ce document ont été réalisés. Quand bien même, pourrions-nous imaginer décupler les capacités de nos calculateurs, nous parviendrions rapidement à épuiser ce nouveau potentiel pour nous heurter aux questions liées aux nouvelles limitations des modèles numériques.

Chapitre 5

Articles

5.1 Article 1

Cet article a été écrit et publié lors de mon ATER au Groupe de Physique des Solides (GPS). Si ce travail n'est signé que d'un seul auteur, il est cependant le fruit d'une interaction étroite avec les expérimentateurs du groupe de physique des surfaces du GPS et en particulier avec B. Croset. Les encouragements et le soutien de A. Ghazali ont contribué également à l'achèvement de cette étude.

Self-organization of (001) cubic crystal surfaces

Laurent Provaille

Groupe de Physique des Solides, UMR 7588-CNRS, Universit es Paris 7 & Paris 6, Tour 23, 2 pl. Jusstieu 75251, Paris Cedex 05, France

(Received 10 May 2001; published 3 October 2001)

Self-organization on crystal surface is studied as a two-dimensional spinodal decomposition in presence of a surface stress. The elastic Green function is calculated for a (001) cubic crystal surface taking into account the crystal anisotropy. Numerical calculations show that the phase separation is driven by the interplay between domain boundary energy and long range elastic interactions. At late stage of the phase separation process, a steady state appears with different nanometric patterns according to the surface coverage and the crystal elastic constants.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.165406

PACS number(s): 64.70.Nd, 68.43.Hn, 68.43.Jk, 81.40.Jj

I. INTRODUCTION

Self-organization (SO) on solid surface is an efficient mean for growing nanostructures with regular sizes and spacings. The models proposed by Marchenko¹ and Vanderbilt *et al.*^{2,3} are the basis of the theoretical framework to understand the SO phenomenon. They enhanced the interplay between the long range elastic interaction yielded by the underlying crystal and the domain boundary energy. Indeed, the former is minimum when two surface defects are separated by a distance as large as possible while the latter is minimum when only one compact domain appears onto the surface. So when these two ingredients are present (see below for experimental descriptions), the surface ground state structure should be a compromise between the aforementioned interactions. The purpose of Refs. 1–3 was to evaluate this structure in different cases.

Assuming that two phases, called A and B, coexisting onto a crystal surface, have different intrinsic stresses, the authors of Refs. 1,2 showed that a state which consists of stripes domains occupied alternatively by A and B lowers the energy with a period selection. This period depends on the crystal stress energy compared with the domain boundary energy and it varies exponentially with the ratio of those two quantities. In order to perform an analytical surface elastic Green function calculation, Marchenko and Vanderbilt both assumed either a crystal anisotropy along one direction of the surface or the anisotropy of the intrinsic stresses. Those works specially addressed the cases of corrugated crystal surfaces and crystal surface reconstruction with broken symmetry (see Refs. 4,5 for recent relevant experimental analysis).

Comparing the stability of different periodic domains in an isotropic two-dimensional dipolar model, Vanderbilt *et al.*³ proved that at intermediate coverage, $\theta_0 > 0.28$, the stripe structure is the optimal candidate for the two-dimensional system ground state while at low coverage, $\theta_0 < 0.28$, the droplets structure is more stable. As the dipole-dipole interaction is similar to the elastic interaction, i.e., it decreases as the inverse of the distance to the power three, these Vanderbilt's results hold for the solid surface SO. It shows that the anisotropy of the intrinsic stress surface, assumed in Refs. 1,2 is not essential in the SO process since the patterning occurs even if the surface is isotropic with no symmetry breaking. The studies of Refs. 1–3 emphasize the

main physical ingredients which drive SO, i.e., the interplay between domain boundary energy and elastic interaction energy.

Recent analysis of chemisorbed monolayers on (001) Copper surfaces, via scanning tunneling microscopy^{6–8} (STM) and spot profile analyzing low energy electron diffraction⁹ (SPA-LEED) show mesoscopic morphologies different from droplet or stripe structures. For the N/Cu(001) case, the nitrogen is chemically adsorbed on a (001) Copper crystal surface, and aggregates within square-shaped islands that may arrange either in one-dimensional rafts at low nitrogen coverage or in a two-dimensional array at intermediate coverages. The experimental works mentioned above^{7,9} motivated the present study.

Here we propose to describe the SO kinetics on solid surface as a two-dimensional spinodal decomposition. In this standard theory, we include the stress energy due to the underlying crystal and therefore the surface elastic Green function is calculated. The 2D Cahn-Hilliard equation which drives the surface diffusion, is integrated with computer means. Our method allows us to capture the SO kinetics together with the elastic anisotropy due to the crystal symmetries. The latter feature is proved to play a role in the nanometric arrangements. For simplicity, our study is focused on a (001) cubic crystal surface.

In the last decade, a similar theory has been developed under the name of “phase field” by Khachaturyan *et al.* for the kinetics of phase transition in alloys.¹⁰ The phase field name is also used for models of solidification; see Ref. 11 for recent developments. We choose not to use this ambiguous terminology. In the framework of the SO spinodal theory, the implied coexistent phases may represent either two types of crystal facet, noted A and B or a chemical adsorbed layer A over a clean crystal surface B. In the latter case, we neglect the possible layer thickness.

Our results exhibit a steady state at late stage of the separation process which shows different mesoscopic patterns according to the coverage and to the elastic constants of the materials. Because of the crystal cubic symmetry, the nanometric morphologies of the final state may differ from the one predicted in Refs. 1–3. At low coverage, rafts of either disk or square shaped islands appear while at intermediate coverage a branched stripe structure occurs. The elastic constants of the material are shown to determine the preferential

orientations of the rafts and of the stripes. If the surface square symmetry is broken, the kinetics final state is similar to those predicted in Refs. 1,2, i.e., an assembly of regular spaced stripes.

II. DOMAIN BOUNDARY ENERGY

The covering parameter θ describes the A-B coexistent phases at the solid surface. These phases may differ by their composition or their geometry. Let us say that $\theta=0$ for B and $\theta=1$ for A. If one assumes that the spatial surface variations of θ are smooth with respect to the atomic scale, a two-dimensional coarse-graining procedure is thus relevant to represent the mesoscopic system state. If d is the size of the elementary coarse-grained surfaces, we introduce the mesoscopic quantity $\theta(\mathbf{r})$ which is the θ average, performed over a whole elementary surface, centered at position \mathbf{r} . The $\theta(\mathbf{r})$ variable is the mesoscopic local coverage of the surface since it is the A quantity per unit area which is present in the \mathbf{r} vicinity. The θ average over the entire surface is written θ_0 and it is assumed to be conserved during the system time evolution.

An inhomogeneous mixing of A and B phases involves an energy increasing because of atomic bond breaking at domain boundaries. This energy together with the entropic term due to the surface inhomogeneity are captured in the two-dimensional free Ginzburg-Landau (GL) functional energy

$$F_{\text{chem}} = F_0 \int \int_S \left[\frac{\gamma}{2} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x_2} \right)^2 \right] + \hat{f}(\theta) \right] d\mathbf{r}. \quad (2.1)$$

We introduce here the adimensional free energy density $\hat{f} = 16. \theta^2(1-\theta)^2$ which is a double well potential with minima for $\theta=0$ and $\theta=1$. The hat notation points out the adimensional quantities. The \hat{f} form has no direct influence on the mesoscopic structure providing GL functional is invariant with respect to the (001) surface space group. Let us note $\hat{g}(\theta)$, the continuous Hamiltonian including both the 2D gradient term and the free energy density \hat{f} .

The F_0 and γ scalars are respectively the free energy density constant and the amplitude of the gradient term that both must be adjusted to set the model domain boundary energy I to a realistic value, i.e., around 10 meV/Å (see Ref. 2). At phase equilibrium, the I quantity is given by $I = F_0 \int_{\tilde{B}}^{\tilde{A}} \hat{g}(\theta) d\tilde{l}$ where the integration is performed along a line path that goes from inside a B phase domain to inside an A domain.¹² It is easy to see that the previous path integral is overvalued by the product of the A-B interface width times the \hat{f} maximum value, i.e., $\hat{f}(\theta=0.5)=1$. Fixing $\gamma=20d^2$, which insure the $\theta(\mathbf{r})$ space variation smoothness, the A-B interface width is then around $5d$, at equilibrium. Therefore, to obtain $I \approx 10$ meV/Å, $F_0 d$ must be fixed to 2 meV/Å (or $3.2 \cdot 10^{-12}$ J/m). As our investigations are focused over the nanometer scale, we choose to set $d=1$ nm and thus $F_0 = 3.2$ mJ/m². To study larger space scales as it would be suitable for silicon which may exhibit a 100 nm vicinal period,² then it is sufficient to increase the d parameter and to

adjust subsequently F_0 , eventually changing the domain boundary energy I if necessary.

For simplicity, we choose to neglect the possible γ variations with respect to the crystal surface direction. Such a feature may be yielded from a crystal step anisotropy but here our study is focused on the elastic anisotropy due to the crystal symmetries.

III. SURFACE GREEN FUNCTION

An important stage of this work consists in the calculation of the cubic crystal surface elastic Green function. Let us note that $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ is a surface external force at position \mathbf{r} . In Cartesian coordinates, the (001) surface is defined by ($x_3 = 0$) and $\mathbf{r}=(x_1, x_2)$. The semi-infinite crystal occupies the half space $x_3 \geq 0$. The surface normal is the \mathbf{n} unit vector. The mechanic equilibrium condition at the surface is given by

$$\sigma_{i,j}(\mathbf{r}, x_3=0) \quad n_j = P_i(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

where n_j is a \mathbf{n} component and the summation over subscript j is implicit. The crystal bulk stress, $\sigma_{i,j}(\mathbf{r}, x_3)$ is due to the crystal displacements and these quantities are related to each other by the Hooke law $\sigma_{i,j} = \lambda_{i,j,k,l} \partial u_k / \partial x_l$. The fourth order tensor $\lambda_{i,j,k,l}$ gives the crystal elastic constants and for a cubic crystal symmetry, this tensor is composed with three nonzero coefficients,¹⁴ namely, $\lambda_{i,i,i,i} = C_{11}$, $\lambda_{i,i,j,j} = C_{12}$, and $\lambda_{i,j,i,j} = \lambda_{i,j,j,i} = C_{44}$. In the case of copper, those coefficients are $C_{11} = 1.683 \cdot 10^{11}$ J/m³, $C_{12} = 1.221 \cdot 10^{11}$ J/m³, and $C_{44} = 0.757 \cdot 10^{11}$ J/m³.

At mechanic equilibrium, the bulk displacements fulfill the Lamé equation

$$\lambda_{i,j,k,l} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = 0. \quad (3.2)$$

Except constants, the displacement functions are fully determined by the set of equations (3.1), (3.2). As proposed in Ref. 15 for the isotropic case, these equations may be solved by writing the displacements as two-dimensional Fourier transforms

$$u_i(\mathbf{r}, x_3) = \int \int \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) \tilde{u}_i(\mathbf{Q}, x_3) d\mathbf{Q}. \quad (3.3)$$

Note that the Fourier components $\tilde{u}_i(\mathbf{Q}, x_3)$ depend on both the wave vector $\mathbf{Q}=(q_1, q_2)$ and x_3 . Once the set of Eqs. (3.1), (3.2) is expressed using Eq. (3.3), the subsequent differential equations involving \tilde{u}_i and their derivatives with respect to x_3 turn out to be linear, so that $\tilde{u}_i(\mathbf{Q} \neq 0, x_3)$ have an exponential dependence on the bulk penetration length x_3 :

$$\tilde{u}_i(\mathbf{Q} \neq 0, x_3) = \sum_j \beta_{j,i} \exp(-\alpha_j x_3), \quad (3.4)$$

where both $\beta_{j,i}$ and α_j depend on the wave vector \mathbf{Q} . As the whole sample is at rest, the \mathbf{P} average is assumed to be zero which implies $\tilde{u}_j(\mathbf{0}, x_3) = 0$. The Eq. (3.2) is then reduced to a linear equation $M(\mathbf{Q}, \alpha_i)(\beta_{j,i}) = 0$, where $M(\mathbf{Q}, \alpha_i)$ is the 3×3 matrix

$$M(\mathbf{Q}, \alpha_i) = \begin{pmatrix} C_{11}q_1^2 + C_{44}q_2^2 - C_{44}\alpha_i^2 & (C_{12} + C_{44})q_1q_2 & (C_{12} + C_{44})iq_1\alpha_i \\ (C_{12} + C_{44})q_1q_2 & C_{11}q_2^2 + C_{44}q_1^2 - C_{44}\alpha_i^2 & (C_{12} + C_{44})iq_2\alpha_i \\ -(C_{12} + C_{44})iq_1\alpha_i & -(C_{12} + C_{44})iq_2\alpha_i & C_{11}\alpha_i^2 - C_{44}(q_1^2 + q_2^2) \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

As usual, the nontrivial solutions are such as $\det[M(\mathbf{Q}, \alpha_i)] = 0$. This yields a third degree polynomial equation for the α_i^2 parameters that we solve numerically. The only three α_i values with positive real parts are physically acceptable. At least one of the α_i is real, the two other roots may be either real or complex conjugated depending on the sign of the χ parameter:

$$\chi = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}. \quad (3.6)$$

This combination of the elastic constants is related to the elastic anisotropy of the cubic crystal (see Ref. 14). When $\chi = 0$, the crystal is isotropic and the three α_j are degenerate. This case was addressed in Refs. 14,15. One retains as examples that the copper and gold χ 's are negative ($\chi_{Cu} = -1.0, \chi_{Au} = -0.5$) and the chromium and niobium χ 's are positive ($\chi_{Cr} = +1.8, \chi_{Nb} = +0.5$).

To each α_j corresponds a unique set of three coefficients ($\beta_{j,i}$) that are determined by inverting Eq. (3.1). Noting \tilde{P}_j the Fourier transform of the force component P_j , we write the Fourier counterpart of Eq. (3.1):

$$\begin{aligned} \sum_{l=(1,2,3)} -\alpha_l\beta_{l,1} + iq_1\beta_{l,3} &= \tilde{P}_1, \\ \sum_{l=(1,2,3)} -\alpha_l\beta_{l,2} + iq_2\beta_{l,3} &= \tilde{P}_2, \\ \sum_{l=(1,2,3)} C_{12}(iq_1\beta_{l,1} + iq_2\beta_{l,2}) - C_{11}\alpha_l\beta_{l,3} &= \tilde{P}_3. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Combining the first and second rows with the third rows of the matrix $M(\mathbf{Q}, \alpha_i)$ [see Eq. (3.5)], one easily gets both equations

$$\begin{aligned} \beta_{l,1} &= iq_1\beta_{l,3}\Gamma_{l,1}/\alpha_l, \\ \beta_{l,2} &= iq_2\beta_{l,3}\Gamma_{l,2}/\alpha_l, \end{aligned} \quad (3.8)$$

where we write

$$\begin{aligned} \Gamma_{l,1} &= \frac{(C_{11} - C_{12} - C_{44})\alpha_l^2 - C_{44}(q_1^2 + q_2^2)}{(C_{11} - C_{12} - C_{44})q_1^2 + C_{44}(q_2^2 - \alpha_l^2)}, \\ \Gamma_{l,2} &= \frac{(C_{11} - C_{12} - C_{44})\alpha_l^2 - C_{44}(q_1^2 + q_2^2)}{(C_{11} - C_{12} - C_{44})q_2^2 + C_{44}(q_1^2 - \alpha_l^2)}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

provided the denominators of $\Gamma_{l,1}$ and $\Gamma_{l,2}$ are nonzero. If not, which occurs for either $q_1 = 0$ or $q_2 = 0$ then it is easy to show that $\beta_{l,3} = 0$ and the calculation can be performed as well. In addition let us note

$$\Gamma_{l,3} = -C_{11}\alpha_l - C_{12}(q_1^2\Gamma_{l,1} + q_2^2\Gamma_{l,2})/\alpha_l. \quad (3.10)$$

We rewrite Eq. (3.7) as a linear equation $N_{j,i}\beta_{l,3} = \tilde{P}_j$ where the 3×3 matrix N is defined as follows:

$$N(\mathbf{Q}) = \begin{pmatrix} iq_1(1 - \Gamma_{1,1}) & iq_1(1 - \Gamma_{2,1}) & iq_1(1 - \Gamma_{3,1}) \\ iq_2(1 - \Gamma_{1,2}) & iq_2(1 - \Gamma_{2,2}) & iq_2(1 - \Gamma_{3,2}) \\ \Gamma_{1,3} & \Gamma_{2,3} & \Gamma_{3,3} \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Provided $q_1 \neq q_2$, this matrix (3.11) can be inverted which gives the $\beta_{l,3}$'s as linear functions of the $P_j(\mathbf{r})$ Fourier transforms $\beta_{l,3} = N_{l,j}^{-1}\tilde{P}_j$. One must distinguish the case $q_1 = q_2$ for which details are not presented but are simple to deal with. Using Eqs. (3.8), one gets the whole set of $\beta_{l,j}$'s and thus $\tilde{u}_k(\mathbf{Q}, x_3 = 0) = G_{k,j}(\mathbf{Q})\tilde{P}_j(\mathbf{Q})$ where $G_{k,j}$ is the surface elastic Green function that we write as follows:

$$\begin{aligned} G_{1,j}(\mathbf{Q}) &= iq_1 \sum_l N_{l,j}^{-1} \Gamma_{l,1} / \alpha_l, \\ G_{2,j}(\mathbf{Q}) &= iq_2 \sum_l N_{l,j}^{-1} \Gamma_{l,2} / \alpha_l, \\ G_{3,j}(\mathbf{Q}) &= \sum_l N_{l,j}^{-1}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

The latest function varies as $1/|\mathbf{Q}|$. The total elastic energy of the system is given at mechanical equilibrium according to Eqs. (3.1), (3.2) by

$$E_{el} = -1/2 \int_{x_3=0} P_i u_i dS \quad (3.13)$$

which gives an analytical expression of E_{el} in the Fourier space:

$$E_{el} = -1/2 \int_{x_3=0} \tilde{P}_i^* [G_{i,l}] \tilde{P}_l d\mathbf{Q}. \quad (3.14)$$

The total energy is in fact given by the sum $F = F_{chem} + E_{el}$ [Eqs. (2.1) and (3.2)].

The \mathbf{P} force is induced by the phases intrinsic stress misfit. Let us note σ_A^0 and σ_B^0 the intrinsic stress tensor of the A and B phases, respectively. At position \mathbf{r} , the intrinsic stress is thus given by $\sigma^0(\mathbf{r}) = \sigma_B^0 + \delta\sigma^0\theta(\mathbf{r})$ where we introduce the tensor $\delta\sigma^0 = \sigma_A^0 - \sigma_B^0$. The induced force is simply obtained by deriving σ^0 with respect to the surface coordinates, it gives

$$P_i = \sum_{j=1,2} \delta\sigma_{ij}^0 \frac{\partial\theta}{\partial x_j}. \quad (3.15)$$

Here we propose to distinguish whether there is a strong directional anisotropy such as for vicinal surface or no broken surface symmetry. In the former case, if a negligible stress variation is induced along a direction which angle with respect to [100] is noted α , the \mathbf{P} vector must be zero if θ gradient points this direction. The $\delta\sigma^0$ tensor coefficients are developed to satisfy this condition and one may write \mathbf{P} as follows:

$$P_i = \Lambda_i \left[\sin(\alpha) \frac{\partial\theta}{\partial x_1} - \cos(\alpha) \frac{\partial\theta}{\partial x_2} \right], \quad (3.16)$$

where we introduce three constants $\{\Lambda_i\}$. We restrict our study to a uniaxial stress with only one nonzero Λ_i which is $\Lambda_3 = \Lambda$. According to our tests, nonzero Λ_1 and Λ_2 involve no qualitative change in our results.

If the surface square symmetry is preserved, the $\delta\sigma^0$ tensor is invariant under the square symmetry group operators. So $\delta\sigma_{12}^0 = \delta\sigma_{21}^0$, $\delta\sigma_{31}^0 = \delta\sigma_{32}^0$, and $\delta\sigma_{11}^0 = \delta\sigma_{22}^0$. Again we introduce the Λ parameter setting that $\delta\sigma_{11}^0 = \delta\sigma_{22}^0 = \Lambda$. The surface is assumed to be a perfect plane so the P_3 component is negligible, i.e., $\delta\sigma_{31}^0 = \delta\sigma_{32}^0 = 0$. Nonzero coefficients $\mu = \delta\sigma_{12}^0 = \delta\sigma_{21}^0$ implies a shear that may be induced by the internal structures of the coexistent phases. To a first step, we choose to ignore such a possibility, i.e., $\mu \ll \Lambda$. Thus the force \mathbf{P} is simply proportional to the θ gradient.

The parameter Λ is a constant that fixes the amplitude of the surface force and it may vary from an experimental case to another. In our model, for each different set of crystal elastic coefficients, Λ is adjusted, i.e., our numerical calculations are performed with $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$ (or $\Lambda = 0.25 \text{ eV/\AA}^2$) for the copper, gold, and niobium crystal cases and $\Lambda = 57 \text{ mJ/m}^2$ (or $\Lambda = 0.35 \text{ eV/\AA}^2$) for the chromium case.

IV. KINETICS OF PHASE SEPARATION

To modelize the phase separation kinetics, we use a standard spinodal decomposition theory which is precisely described in Ref. 12 for the three-dimensional case. Extension to the two-dimensional systems is straightforward. The time evolution of the conserved quantity $\theta(\mathbf{r})$ is then driven by the Cahn-Hilliard equation (also known as model B):

$$\frac{\partial\theta(\mathbf{r},t)}{\partial t} = M\Delta \frac{\delta F}{\delta\theta(\mathbf{r},t)} + \epsilon(\mathbf{r},t), \quad (4.1)$$

where ϵ is a Langevin stochastic term which simulates thermal fluctuations as proposed by Cook in Ref. 13:

$$\langle \epsilon(\mathbf{r},t) \rangle = 0, \quad (4.2)$$

$$\langle \epsilon(\mathbf{r},t) \epsilon(\mathbf{r}',t') \rangle = -2k_B T M \Delta \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (4.3)$$

In Eq. (4.1), M is a mobility constant which value may be related to the Fick diffusion constant D_{Fick} . As known, for a

given chemical species the parameter D_{Fick} strongly depends on both temperature and coverage (see Ref. 16). For simplicity, we assume here that $D_{\text{Fick}} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (see Ref. 16). Neglecting the elastic term E_{ei} , a linear expansion of Eq. (4.1) around a uniform coverage $\theta(\mathbf{r}) = 0.5$ shows that Eq. (4.1) is equivalent to a diffusion equation for short wavelength perturbations (see Ref. 12). Then, we establish $MF_0(d^2\hat{f}/d\theta^2) = D_{\text{Fick}}$ which fixes approximately the mobility since $(d^2\hat{f}/d\theta^2)(\theta_0 = 0.5) = 16$, in the present case. As both D_{Fick} and $d^2\hat{f}/d\theta^2$ strongly decrease with a decreasing θ_0 , the mobility variations with respect to the average coverage cannot be estimated in the general context of our work. For simplicity, we choose to keep it constant, i.e., it is equal to the mobility estimated at half coverage.

Regarding the kinetics of the coarse-grained surface, it is simply derived from the space and time discretization of Eq. (4.1). The previous linear development of Eq. (4.1) is still valid and it comes that the diffusion constant D_{Fick} is rescaled as D_{Fick}/d^2 due to the discretized Laplacian operator. It corresponds to the intuitive idea according to which the larger the coarse graining is, i.e., the larger is d , the slower each unit cell of the coarse graining evolves and thus the slower is the global kinetics. One guesses that the larger is a B domain, the longer is the time needed to transform its whole area in a A phase region. Thus we are able to propose a rough estimation of the surface kinetics time scale. Our computer calculations work with a time unit which is equivalent to $\delta t = d^2/D_{\text{Fick}} \approx 10^{-8} \text{ s}$. To perform the time integration of Eq. (4.1), we use a time increment of $(10^{-3} \times \delta t)$.

Equation (4.1) is integrated starting from a uniform initial state for which $\theta(\mathbf{r}) = \theta_0$. Spontaneous formation of domains is observed for a coverage θ_0 lying between $0.25 < \theta_0 < 0.75$. This range is imposed by the classical spinodal region defined by $\partial^2\hat{f}/\partial^2\theta < 0$ (see Ref. 12). These limits are indeed slightly modified in presence of elastic interactions. The temperature dependency may be activated in the functional F_{chem} , in the diffusion coefficient D_{Fick} , and in the amplitude of the Langevin noise. The external parameters are the material elastic constants that fix χ , the average coverage θ_0 , the surface stress Λ , and the α angle for both isotropic and anisotropic stress cases.

Our numerical findings confirm the analytical results of Refs. 1–3. The phase separation is frustrated by long range interaction due to the crystal surface stress, i.e., the kinetics yields a final steady state. As model input parameters, one may retain that the domain boundary energy is of order $I = 10 \text{ meV/\AA}$ and the stress amplitude is either $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$ (or $\Lambda = 0.25 \text{ eV/\AA}^2$) for the copper, gold, and niobium crystal cases or $\Lambda = 57 \text{ mJ/m}^2$ (or $\Lambda = 0.35 \text{ eV/\AA}^2$) for the chromium case.

In the case of a broken surface symmetry with uniaxial stress, the kinetics yields nonbranched stripes structures with spacial periodicity along a given direction as shown in Fig. 1 (for $\alpha = \pi/4$). The selected period strongly decreases when Λ increases but the formula proposed in Refs. 1,2 which gives the period versus the model parameters, has not been confirmed by our computations because it required many long time computer runs. It is the purpose of a forthcoming

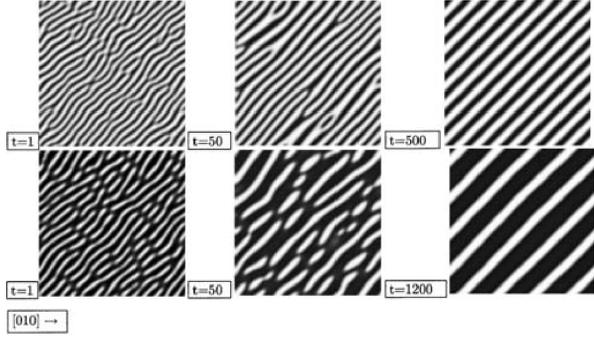


FIG. 1. Phase separation kinetics of a (001) cubic crystal surface ($\chi = \chi_{\text{Au}} \approx -0.5$) with a stress directional anisotropy $\alpha = \pi/4$ (defined in the text). Pictures occurrence time is indicated at the low left hand corners: time unit is around 10 ns. Kinetics is started at initial time $t = 0$ with a uniform surface state. The direction [010] is indicated.

paper. For a coverage $\theta_0 = 0.3$ (see second row in Fig. 1), the time needed to reach the final stripe structure is longer than for $\theta_0 = 0.5$. As soon as the nucleation occurs, it appears some distorted stripes length of which increases with coverage. During the coalescence regime, at $\theta_0 = 0.5$, the stripes branch to each other before their connections move along the stripe sides such that it eliminates the domain which separates the primary stripe couple. The mechanism is very different at low coverage (see second row of Fig. 1), since the short domains move to align themselves with longer stripes.

For a preserved surface symmetry, the kinetics computer calculations results are presented in Fig. 2. In Fig. 2, the time evolution of a half covered surface with and without induced stress is shown. One notes that for a negligible elastic interaction, i.e., $\Lambda = 0$, the domains never stop growing because of the Ostwald's ripening.^{12,18} We had to stop the simulation

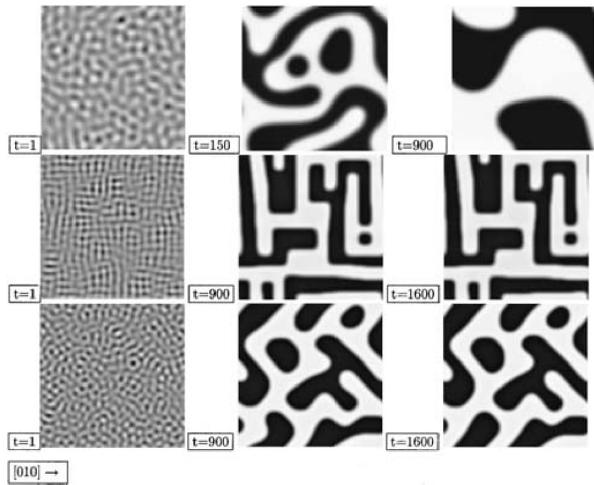


FIG. 2. Phase separation kinetics on a (001) cubic crystal surface with negligible stress, i.e., $\Lambda = 0$ (defined in the text) first row, and with $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$, $\chi = \chi_{\text{Cu}} = -1$, second row and $\Lambda = 57 \text{ mJ/m}^2$ and $\chi = \chi_{\text{Cr}} = 1$ third rows.

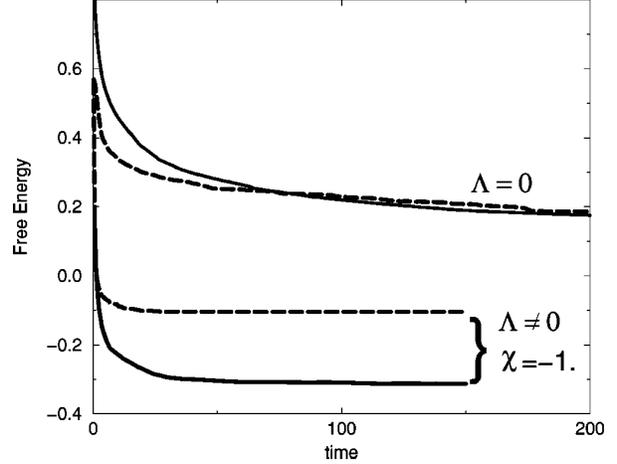


FIG. 3. Time evolution of the total free energy F for negligible stress, i.e., $\Lambda = 0$, and for a stressed surface, i.e., $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$ for different coverages: $\theta_0 = 0.25$ (dashed lines) and $\theta_0 = 0.5$ (solid lines). Time unit is 10 ns and the free energy is divided by the constant F_0S (defined in the text).

when the size of the domains is of the order of the whole sample. For $\Lambda \neq 0$, the kinetics is radically different since the system is driven to a “self-organized” final state. Beyond an evolving stage which duration decreases as Λ increases, the surface reaches a steady structure as shown by the two last pictures of the second and the third rows in Fig. 2. The specific size and the distance between the neighboring domains are determined by the value of Λ . The larger is Λ , the smaller are the domain sizes. According to our calculations, the final state is composed of branched stripes with tips as shown by the six last pictures in Fig. 2. As in Fig. 1, the SO appears as soon as the nucleation occurs. At this stage, the domains already arrange along preferential orientations. The structure evolves such that the thinnest branches disappear to the benefit of the thick stripes by first consuming the tips. The stripe orientations depend clearly on the sign of χ : for $\chi > 0$ as for chromium, stripes are along either [110] or $[1\bar{1}0]$ while for $\chi < 0$ as for copper, stripes are along either [100] or [010]. According to the few experimental results about SO of chemisorbed monolayer, the adsorption of nitrogen on a (001) chromium surface has been analyzed with STM by Pinczolis *et al.* in Ref. 19. Unfortunately, none of their results allows one to conclude about the possible arrangement of nitrogen atoms along [110] or $[1\bar{1}0]$ directions. The experimental results obtained in Refs. 6,7 about (001) copper surface are in a good agreement with our calculations.

In Fig. 3, the plot of the ratio $F/(F_0S)$ where S is the total surface size, shows how the free energy gain $\Delta F = F - F_s$ evolves with time. The constant F_s is the free energy of a totally phase separated surface with only two compact domains. The stressed surface decomposition kinetics generates a steady state with lower energy because of a negative elastic energy E_{el} . After a nucleation regime where the total energy decreases strongly as time increases, the energy reaches an asymptotic value. The asymptotic state free energy clearly

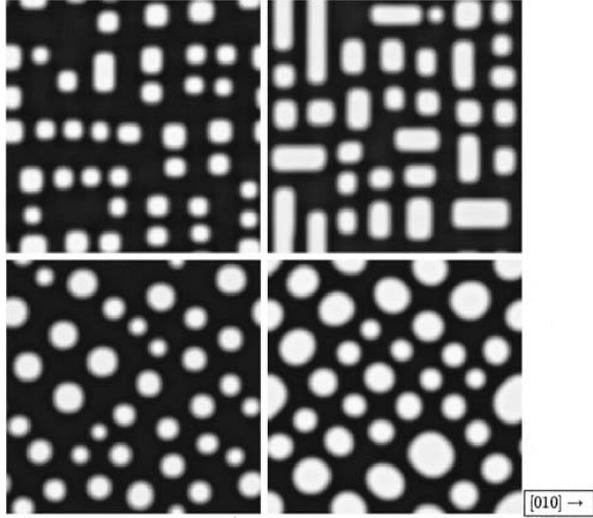


FIG. 4. First row: steady states of a (001) cubic crystal surface with $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$, $\chi = \chi_{\text{Cu}} = -1$, $\theta_0 = 0.21$ (on the left), and $\theta_0 = 0.35$ (on the right). Second row: steady state of a (001) cubic crystal surface with $\Lambda = 57 \text{ mJ/m}^2$, $\chi = \chi_{\text{Cr}} = 1$, $\theta_0 = 0.21$ (on the left), and $\theta_0 = 0.35$ (on the right).

depends on the coverage θ_0 and the difference $F(\theta_0 = 0.5) - F(\theta_0 = 0.25)$ increases in absolute value with Λ . The same plot with no surface stress shows that the surface evolves in order to reduce its positive domain boundary energy. In such a case, the asymptotic energy difference of two surfaces with different coverages, i.e., $F(\theta_0 = 0.5) - F(\theta_0 = 0.25)$ becomes negligible.

At low coverage, as it was predicted in Ref. 3, an assembly of dots appear in the final stage. As for stripes, the arrangement of the dots also depends on the sign of χ . The dots are arranged in an assembly of one-dimensional rafts: the raft orientation is either along $[110]$ or $[1\bar{1}0]$ for $\chi > 0$ (first row of Fig. 4), and either along $[100]$ or $[010]$ for $\chi < 0$ (second row of Fig. 4). In Fig. 4, the dots may be square shaped because of the relaxation of their elastic energy and the underlying crystal symmetry. Comparison of the total free energy of a single A phase dot on a B surface, imposing different shapes to this dot, shows that the square shape is optimal, provided the area covered by the dot is larger than a critical size. For smaller sizes, the droplets are disk shaped. This critical size depends on both the elastic constants and Λ . As a consequence, in the first stage of the growth, when the domains have small area, all of them are disk shaped. In the case of copper, before the surface reaches its steady state, most of the islands undergo a shape transformation passing from a disk shape to a square shape (see the first row of Fig. 4). In such a case, the domain size is clearly larger than the critical shape transformation size. In the left picture of the first row of Fig. 4, performed with chromium elastic coefficients, it is the opposite case, since the disk shape domains never transform. In the right picture of the same row, increasing the surface coverage θ_0 yields larger domains. Some of them overpass the critical size to become square with $[110]$ and $[1\bar{1}0]$ oriented sides.

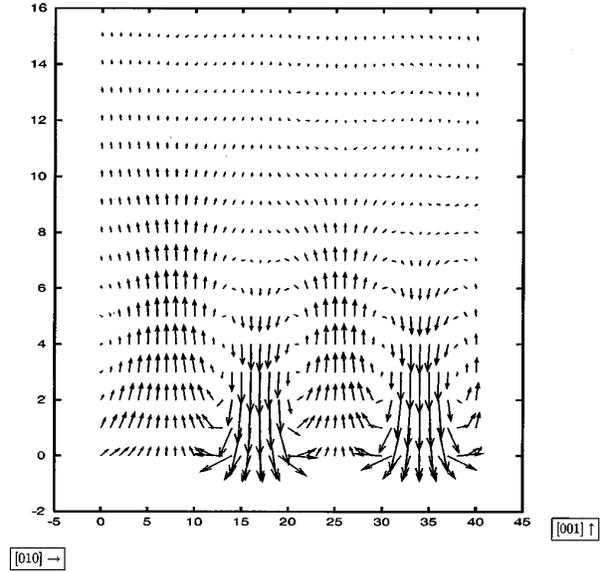


FIG. 5. Profile of the displacement field inside the bulk, for $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$, $\chi = \chi_{\text{Cu}} = -1$ and $\theta_0 = 0.21$. The arrows' length is proportional to the displacement (multiplied by one hundred). A distance $d = 1 \text{ nm}$ separates neighboring sites of the coarse-grained lattice. The directions $[010]$ and $[001]$ are indicated.

For a coverage lying between $\theta_0 = 0.25$ and half coverage, we find that the nanostructure of the final stage is composed of a mixing between short length stripes and dots (see Fig. 4). So, we deduce that the surface SO shows a crossover with respect to the coverage θ_0 , i.e., going from droplet structure at low coverage to a stripe structure at half coverage, passing through mixed structures.

Figure 5 shows the displacement field involved by the presence of the adsorbate. Nearby the surface, vortices are induced inside the bulk and extend over a depth of few ten nanometers. The maximum amplitude of the displacements is of few 0.1 \AA . With both a molecular dynamics study and a linear elasticity analysis of the specific N/Cu (001) case, those structures are also found by Croset *et al.*¹⁷ who first pointed them out to us. Moreover they showed that the bulk displacements due to vortices contribute to x-ray diffraction and they deduce a surface force amplitude measurement $2.2 \times 10^{-9} \text{ N}$ at $^{-1}$ (or 0.3 eV/\AA^2). In our model, the Λ amplitude has the same order of magnitude.

For the (001) copper surface case, an induced shear is tested, i.e., a nonzero $\mu = \delta\sigma_{12}^0 = \delta\sigma_{21}^0$ (defined above). Both the island shape and the arrangement directions are tilted with an angle that depends on the ratio μ/Λ (see Fig. 6).

The previous computations are performed with no thermal fluctuations. Putting on the Langevin noise in Eq. (4.1), with an amplitude which is related to a temperature by Eq. (4.3), we performed the same simulations and obtained similar final states with the same structures. This demonstrates the stability of both the kinetics and the final state. At half coverage and for the copper elastic coefficients, the amplitude of the thermal noise may be increased up to the melting point of the copper metal. Our method does not simulate the desorp-

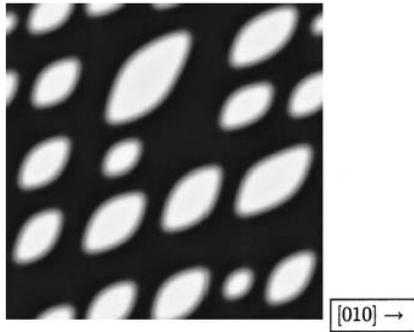


FIG. 6. Steady state of a (001) cubic crystal surface with $\Lambda = 40 \text{ mJ/m}^2$, $\chi = \chi_{\text{Cu}} = -1$, $\theta_0 = 0.3$, and a shear component $\delta\sigma_{12}^0 = \delta\sigma_{12}^0 = \Lambda/2$.

tion process which could be activated at lower temperature than the crystal melting point. Moreover the white noise amplitude is calculated to satisfy the fluctuation dissipation theorem which is strictly valid around the thermodynamical equilibrium. Nevertheless the use of the Langevin noise allows us to estimate qualitatively the surface structure ability to stand up to thermal fluctuations. Here the nanometric self-organized surface structure are proved to be very strong.

Similar results have been obtained with elastic constants of gold ($\chi < 0$) and with niobium elastic constants ($\chi > 0$) with a smaller amplitude Λ , indeed (see above for details).

V. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

In the present paper, we investigated the patterns that are yielded from the (001) cubic crystal surface SO. If the surface square symmetry is preserved, the nanometric morphologies are proved to depend on both the coverage and the elastic coefficients of the crystal. One-dimensional rafts of dots (with disk shape or square shape) occur at low coverage and branched stripes appear at half coverage. Rafts and stripes are aligned with either [100] or [010] for a negative anisotropy factor and with either [110] or [1 $\bar{1}$ 0] for a positive anisotropy factor. Our computations have been performed with different cubic metal elastic coefficients, e.g., gold, copper, chromium, and niobium. Obviously, it is possible to extend our calculations to the surfaces of either alloys or ionic crystal with cubic symmetry. In case of metal,

this study should be extended to other surface symmetries which exhibits interesting properties such as the (111) gold surface, e.g., the gold herringbone reconstruction (see, e.g., Refs. 4,20), and as the (110) copper surface, e.g., the oxide adsorption (see Ref. 21). Then, in the framework of the spinodal theory for SO, only the elastic Green function should be modified.

In some specific cases, the crystal surface SO displays experimental features that are not included in the present model. The STM analysis of N/Cu(001) performed by Ellmer *et al.*⁷ demonstrates that the surface morphologies are not equivalent for coverage $\theta_0 = (0.5+x)$ and for $\theta_0 = (0.5-x)$, as one would expect from the spinodal decomposition theory we proposed. In addition, attractive interactions between nitrogen islands seems to be dominant at very low coverage. We also note a remarkable result of Fishlock *et al.*⁸ on Br/Cu(001) where STM analysis shows bromine islands organized in a chessboard at half coverage while we would expect branched stripes. We believe that our simple method can be improved in order to investigate those specific cases even if it is clear that a continuous approach is limited to the mesoscopic scale analysis, e.g., it seems hopeless to include certain atomic scale features as surface dislocations, or adatom missing row.

In the present work, the chemisorbed layers thickness is neglected. As shown in Ref. 22 for the silicon quantum dots, this thickness plays a role in the arrangement of dots but for the moment no idea emerges to tackle this problem on the basis of our approach.

For simplicity, we ignored the possible internal structures of each phases. If not it may involve both anisotropy and shear that are expected to modify the mesoscopic patterns. Moreover, some translational and orientational variants may be yielded from the different way the adatoms arrange on the underlying surface crystal lattice. Those variants can be treated in the present model by developing the free energy density with respect to the so-called long range order parameters. This extension is well known within the phase field method for alloy physics.¹⁰ As a consequence of the coexistent variants, some antiphase boundaries should appear between domains and play a role in the pattern growth. In summary, the model we present here is a promising start to describe and also to predict the nanostructures induced by self-organization of a crystal surface.

¹V.I. Marchenko, Sov. Phys. JETP **54**, 605 (1981).

²O.L. Alerhand, David Vanderbilt, R.D. Meade, and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **61**, 1973 (1988).

³Kwok-On Ng and David Vanderbilt, Phys. Rev. B **52**, 2177 (1995).

⁴V. Repain, J-M. Berroir, B. Croset, and S. Rousset, Phys. Rev. Lett. **84**, 5367 (2000).

⁵S. Song, M. Yoon, S.G.J. Mochrie, G.B. Stephenson, and S.T. Milner, Surf. Sci. **372**, 37 (1997).

⁶F.M. Leibsle, C.F.J. Flipse, and A.W. Robinson, Phys. Rev. B **47**,

15 865 (1993).

⁷H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto, and Peter Zeppenfeld, Surf. Sci. **476**, 95 (2001).

⁸T.W. Fishlock, J.B. Pethica, and R.G. Egdell, Surf. Sci. **445**, 47 (2000).

⁹M. Sotto and B. Croset, Surf. Sci. **461**, 78 (2000).

¹⁰A. G. Khachatryan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Wiley-Interscience, New-York, 1983), Chap. 7; L.Q. Chen and A.G. Khachatryan, Phys. Rev. Lett. **70**, 1477 (1993); Yunzhi Wang, L. Q. Chen, and A. G. Khachatryan, in *Com-*

- puter in Material Science*, NATO ASI Series No. 308, edited by H. O. Kirchner, L. P. Kubin, and V. Pontikis (Plenum, New York, 1996), p. 325.
- ¹¹K. Kassner and C. Misbah, *Europhys. Lett.* **46**, 217 (1999); A. Karma, Y.H. Lee, and M. Plapp, *Phys. Rev. E* **61**, 3996 (2000).
- ¹²J. D. Gunton, M. M. San Miguel, and P. S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic, New York, 1983), p. 269.
- ¹³H.E. Cook, *Acta Metall.* **18**, 297 (1970).
- ¹⁴E. M. Lifshitz and L. D. Landau, *Theory of Elasticity*, Vol. 7 of *Theoretical Physics*, 3rd ed. (Butterworth-Heinemann, London, 1995), pp. 54-55.
- ¹⁵J. Villain and A. Pimpinelli, *Physique de la Croissance Cristalline* (Eyrolles, Saclay, 1995), Appendix I.
- ¹⁶A. Zangwill, *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge 1988), p. 380.
- ¹⁷B. Croset *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (to be published).
- ¹⁸I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961); C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **65**, 581 (1961).
- ¹⁹M. Pinczolis *et al.*, *Surf. Sci.* **396**, 78 (1998).
- ²⁰S. Narasimhan and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 (1992).
- ²¹Klaus Kern *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 855 (1991).
- ²²J. Tersoff, C. Teichert, and M.G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675 (1996).

5.2 Article 2

L'article No. 2 fut l'occasion, pour ce qui me concerne de développer mes connaissances sur la physique des dislocations et la plasticité en générale. Cela m'a été grandement facilité par la collaboration amicale de l'ensemble des co-auteurs.

Dislocation glide in model Ni(Al) solid solutions by molecular dynamics

E. Rodary,¹ D. Rodney,² L. Proville,¹ Y. Bréchet,³ and G. Martin¹

¹*Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France*

²*GPM2/ENSPG, Domaine Universitaire BP 46, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France*

³*LTPCM/ENSEEG, Domaine Universitaire BP 75, 38402 St Martin d'Hères Cedex, France*

(Received 23 March 2004; published 31 August 2004)

The glide of an edge dislocation, in a random solid solution, Ni (1 to 8 at % Al), is simulated by molecular dynamics (MD). An embedded atom method potential has been optimized to reproduce the relevant properties of the face centered cubic solid solution and of the L_{12} Ni₃Al phase. Glide is studied at fixed temperature and applied stress. Three parameters are found to be necessary to describe the rate of shear as a function of applied shear stress: σ_s is the static threshold stress, below which the glide distance of the dislocation is not sufficient to insure sustained shearing; σ_d is the dynamical threshold stress, which reflects the friction of the pinning potential on the moving dislocation; B is the friction coefficient, which relates the effective stress ($\sigma - \sigma_d$) to the glide velocity. We also find that the obstacles are made of specific configurations of the Al atoms, which are brought in positions of strong mutual repulsion in course of the glide process. The solute-solute short range repulsion, rather than the usually assumed dislocation-solute interaction, is thus argued to be the main mechanism responsible for chemical hardening in the present concentrated random solid solution. The use of the above results in the frame of multi-scale modeling is exemplified.

DOI: 10.1103/PhysRevB.70.054111

PACS number(s): 62.20.Fe

I. INTRODUCTION

While the elastic theory is well suited for most problems related to dislocations, atomic scale modeling is unique for describing the core of dislocations [e.g., Ref. 1], the effect of electronic structure on the latter (materials chemistry),² and ultimately the selection of the glide systems.³ Also unexpected features are revealed by atomic scale modeling, when studying the interaction of dislocations with defect clusters (e.g., self-interstitials,^{4–6} stacking fault tetrahedra,⁷ cavities and precipitates⁸), or dislocation nucleation at locations of strong stress concentration, e.g., in nano-indentation,^{9,10} at crack tips^{11–13} or in small confined devices.¹⁴

Here we address the question of dislocation glide in concentrated solid solutions, with Ni(Al) as a prototype. The classical scheme for describing hardening in random solid solutions, is inherited from that of precipitate- and of dilute solution- hardening.^{15–17} The glide of the dislocation line proceeds under the combined effect of the external stress, the line tension and the dislocation-precipitate or -solute atom interaction. In the case of a concentrated solid solution, the potential energy surface, along which the dislocation moves, results from the superposition of two contributions: A far field one, with undulations of weak amplitude, resulting from the long range strain field of the solute atom population, and a short range contribution due to the solute atoms close to the dislocation. The equilibrium shape of a dislocation in such a strain field results from the balance between the line tension of the dislocation (in a medium with elastic constants which depend on the solute content), and the interaction energy of the dislocation with the strain field of the solute population. The glide of the dislocation follows a complex path, made of obstacle unpinning events, which trigger cascades of crossings of lower potential energy barriers. A detailed simulation of such a process at zero and finite temperatures can be

found in Refs. 18–21 with application to internal friction in solid solutions.²² Note that, in such models, when calculating the potential energy surface along which the dislocation movement proceeds, the position of the solute atoms is taken as fixed (frozen), unaffected by the glide process.

Here we want to explore whether this classical scheme, which is quite efficient for dilute random solid solutions or for precipitates, is realistic in the case of more concentrated solid solutions, i.e., whether this scheme is appropriate for what is known as *chemical hardening*. We consider here random solid solutions; the effect of short range order is beyond the scope of the present paper. For this purpose, we simulate the glide process of a dislocation at the atomic scale and study the glide distance as a function of time under a broad range of applied stresses, and for a range of compositions.

In the following, we first develop an energy model for Ni(Al) solid solutions and give some details on the molecular dynamics technique we use to simulate the glide of an edge dislocation (Sec. II). We then describe the shear rate observed in our simulations, as a function of the applied stress, for solute contents ranging from 1 to 8 at %, at 300 K (Sec. III). Several “*in situ*” observations show that dislocation pinning results from specific configurations of the Al atoms which are brought in positions of strong mutual repulsion in course of the glide process. This is the main finding of this study. In the discussion section, we outline the possible strategies to incorporate the present findings into a micromechanical model.

II. ENERGY MODEL AND METHODOLOGY

Dislocation glide is simulated by molecular dynamics (MD) at constant temperature and applied stress in a way similar to that described in Refs. 4 and 5. Following the pioneering work by Daw and Baskes,^{11,23} we employ an em-

TABLE I. Parameter values chosen for the EAM potential (see text).

$c_1(\text{eV})$	2.7277	$c_4(\text{keV nm}^{-3})$	87.5715	s_{Al}	3.8804
$c_2(\text{nm}^{-1})$	16.765	$r_{\text{cut}}^{\text{NiAl}}(\text{nm})$	0.46168	$g_{\text{Al}}(\text{meV nm}^3)$	-9.5130
$c_3(\text{nm})$	0.19915	$r_{\text{inf}}(\text{nm})$	0.15	$g_{\text{Ni}}(\text{meV nm}^3)$	6.0178

bedded atom method (EAM) interatomic potential which provides a good compromise between the realism of dislocation simulation and the computational load necessary to handle a system large enough to keep at least part of the complexity of the real alloy and to minimize the influence of the boundary conditions. In order to simulate dislocation glide in a Ni-rich Ni-Al solid solution, the energy model had to be based on a Ni potential adapted to such simulations. The Ni-Al potentials published in the literature (e.g., Refs. 24 and 25) use Ni potentials with stacking fault energies too low to simulate realistic dislocation dissociations. We thus had to optimize a new one. The requirement for this potential is to provide a reasonable description of the elastic properties and stacking fault energies and of their dependence with composition.

A. Energy model for the Ni(Al) solid solution

In the framework of the EAM, the total energy of the alloy is additive.^{24,26} The energy of each atom is the sum of two terms: A repulsive part, written as a sum of pairwise interactions $\Phi_{\alpha\beta}$ (with $\alpha, \beta = \text{Ni, Al}$), and an embedding energy, $F_{\alpha}[\rho(r)]$, which depends only on the nature, α , of the embedded atom and on the electronic density, $\rho(r)$, at the position, r , of that atom. The electronic density is the sum of single atom functions: $\rho(r) = \sum_{\beta} \rho_{\beta}(r)$. As a consequence, the EAM model for an alloy implies 7 functions, 6 of which describe the pure elements ($\Phi_{\alpha\alpha}, F_{\alpha}, \rho_{\alpha}, \alpha = \text{Ni, Al}$), and only one, $\Phi_{\alpha\beta}, \alpha \neq \beta$, is specific to the alloy. For the sake of simplicity, we started from homo-atomic functions taken from the literature and constructed only Φ_{NiAl} .

For pure nickel we chose the potential developed by Angelo *et al.* which has proved to be well adapted to the atomic scale simulation of dislocations.^{5,26} In particular, the dissociation width of the edge dislocation is quantitatively well reproduced by this potential. For pure aluminum we chose the potential proposed by Voter and Chen,²⁴ which has the drawback of yielding a low stacking fault energy (compared, e.g., to the potential of Ercolessi *et al.*²⁷), but has the advantage of being written in the very same functional form as that for Ni, which makes the optimization procedure, to be described below, more tractable.

As for Φ_{NiAl} , we keep the form used for pure metals (first term in the equation below, using Angelo's notation²⁶) augmented by a short distance repulsive term (last term):

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{NiAl}}(r) = & c_1[\exp(-2c_2(r-c_3)) - c_2(r-c_3)] \\ & \times \exp(1/(r-r_{\text{cut}}^{\text{NiAl}})) + c_4(r_{\text{inf}}-r)^3 H(r_{\text{inf}}-r). \end{aligned} \quad (1)$$

In Eq. (1), $H(x) = 0$, or 1, respectively, for $x < 0$ or ≥ 0 . The last term in the right-hand side (RHS) of Eq. 1, of the

same form as proposed by Ludwig and Gumbsch²⁵ was found useful in view of the large size effect of Al in Ni and of the existence of very large strains in the dislocation core region. The range, r_{inf} , was not optimized but fixed to 0.15 nm.

In order to give more flexibility to the optimization of the potential, we introduced three more parameters in the homo-atomic functions, in a way not to alter the quality of the fit to the properties of the pure metals (see Ref. 24 for more details). Keeping Voter's notation, these are: s_{Al} , which scales the electronic density function of Al, g_{Al} and g_{Ni} , which shift the repulsive and embedding energy contributions of pure Al and Ni while, keeping the balance constant.

These eight parameters were optimized by an iterative procedure: First, a simulated annealing technique is used to adjust the parameters with a merit function written as the sum of the squares of the relative deviations of material properties, calculated with the potential, from their values known experimentally. These properties are evaluated from a rigid lattice model and are relative to the $\text{L1}_2 \text{Ni}_3\text{Al}$ compound (lattice parameter, cohesive energy, C_{11} , C_{12} , C_{44} , and C'_{44} elastic constants) and to the solid solution (the lattice parameter with 7.3 and 10.5 at % Al, for which precise measurements are available²⁸); when modeling the solid solution, local order, as measured in Ref. 28 is taken into account. Second, the potential so obtained is used to simulate the fully relaxed solid solution at finite temperature, using a Monte Carlo (MC) technique. The volume, atomic positions, and local chemical order are explored using Metropolis algorithm, varying the volume, displacing atoms and permuting the latter, with respective probabilities of 1/8, 3/4, and 1/8. The parameters are accordingly adapted, in order to improve the realism of the simulation. The values of the parameters obtained by this procedure are given in Table I.

B. Assessment of the energy model

The model for pure nickel yields the correct value of the lattice parameter, a reasonable shear modulus (within 1% of the experimental data) and acceptable stacking fault energy (too small by 28%, when compared to the mean value of the scattered existing experimental data). When 1 to 8 at % Al are added in a fully random manner and the solid solution is simulated by the MC technique, we find, in agreement with existing experimental data, a roughly linear increase of the lattice parameter and a decrease of the shear modulus and of the stacking fault energy. The quantitative assessment is shown in Table II.

The melting temperature is of the right order of magnitude. On the other hand, the predicted solubility limit is too small by one order of magnitude. In the following, dislocation glide is studied by MD at temperatures and time scales

TABLE II. Properties of (a) the Ni(Al) solid solution and (b) the Ni₃Al γ' phase, as given by the EAM potential compared to experimental values. In (a), c , α , μ , E_{sf} , T_m , c_{max} stand, respectively, for the Al concentration, the lattice constant, the shear modulus, the stacking fault energy, the melting temperature and the solubility limit at 1500 K. In (b), E_0 , stands for the cohesive energy and the C_{ij} 's for the elastic constants with the classical notation.

Ni(Al) Solid Solution ^a	This Model	Experiment
$\partial\alpha/\alpha \partial c(\text{Al at}\%)^{-1}$	~ 0.01	$\sim 0.0068^a$
$\partial\mu/\mu \partial c(\text{Al at}\%)^{-1}$	~ -0.02	$\sim -0.01^b$
$\partial E_{sf}/E_{sf} \partial c(\text{Al at}\%)^{-1}$	~ -0.125	$\sim -0.017^c$
$T_m(\text{K})$	1750 ± 200	$1725 \rightarrow 1700^d$
$c_{max}(1500 \text{ K})(\text{Al at}\%)$	~ 1	10^d
Ni ₃ Al γ' phase ^b	This Model	Experiment
$\alpha(\text{nm})$	0.3571	0.3567 ^e
$E_0(\text{eV})$	-4.52	-4.57 ^f
$C_{11}(\text{GPa})$	231	223 ^e
$C'_{44}(\text{GPa})$	70	67 ^e
$C_{12}(\text{GPa})$	131	148 ^e
$C_{44}(\text{GPa})$	111	125 ^e

^aReference 28.

^bReference 29.

^cReference 30.

^dReference 31.

^eReference 32.

^fReference 33.

where thermally activated atomic diffusion cannot proceed. As a consequence, highly supersaturated solutions can be handled without problem. However, the underestimate of the solubility limit by our potential is a consequence of too large ordering energies, which may result in an overestimate of the short range repulsion among Al atoms. This, we expect, might reinforce the chemical hardening we are studying.

C. Technical details

The computation cell we use is depicted in Fig. 1. The X , Y , Z directions are parallel, respectively, to $[110]$, $[\bar{1}12]$, $[1\bar{1}1]$. The $(1\bar{1}1)$ glide plane is perpendicular to Z . Periodic boundary conditions prevail in the X and Y directions, while the movements of the atoms in the upper and lower free surfaces parallel to the glide plane are confined in the planes $\pm Z_{max}$. The effect of imposing periodic boundary conditions in the X direction has been discussed in Ref. 5.

A typical simulation proceeds as follows. Solute and solvent atoms are first located at random on the lattice, with the appropriate concentration. The precise dimensions of the box are adjusted in order to match the temperature and composition dependence of the lattice parameter of the random solid solution. The positions of the atoms are then set according to the elastic theory of dislocations, the edge dislocation being placed in the center of the box. The configuration so obtained is then relaxed, using a conjugate gradient routine, which

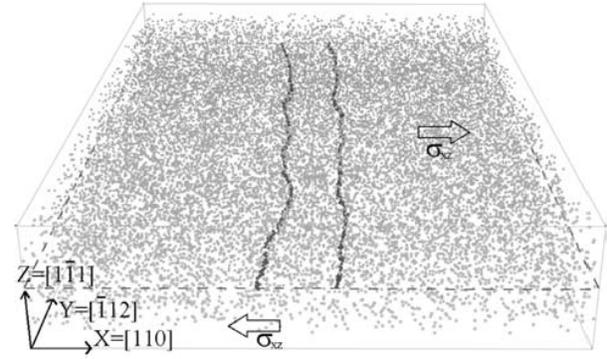


FIG. 1. Computational cell: The dislocation has decomposed into two Shockley partials in its glide plane (dashed line); atoms in the partial dislocation cores are shown, as well as the Al atoms of the solid solution $L_x=30$ nm, $L_y=43.12$ nm, $L_z=7.32$ nm. This cell comprises 867 000 atoms.

permits the dissociation of the dislocation. Initial velocities are taken from a Maxwell distribution and the MD simulation is started. Time integration is performed using Verlet's algorithm with a time step of 2.10^{-15} s. Temperature is maintained at a constant value by rescaling the atomic velocities every 10^2 time steps. After thermalization, the external stress is applied, i.e., a constant force, parallel to the glide direction, is added to each atom in the outer Z surfaces parallel to the glide plane. The intensity of the force is proportional to the inverse of the number of atoms in the plane, in order to make sure the force per unit area is the same (with opposite sign) in the upper and lower surfaces.

A standard method to identify atoms in dislocation cores in pure metals is to select the ones with highest energies.^{12,13} In the present simulations, since the energy per atom is much contrasted in the solid solution, the energy scale is of no help. We rather identify the atoms in the dislocation cores as the ones having an environment, which exhibits neither a face centered cubic-, nor a hexagonal closed packed structure.⁵

The optimum size of the computational cell is a compromise between the duration of the computations, and the realism of the simulations. We mainly worked with a box containing 232 320 atoms. Some studies implied up to 867 600 atoms. The exact values of the box dimensions are adjusted in order to account for the dependence of the lattice parameter on temperature and composition. Several box widths L_y , in the Y direction (see Fig. 1) along the dislocation line, ranging from $L_y=8.6$ to 43.12 nm have been probed. Most simulations were performed with a box width of 17.2 and 21.56 nm. More details on the dependence of dislocation behavior on the value of L_y are given in Sec. III C. Several box lengths in the glide direction (direction X in Fig. 1) have been probed, ranging from 10 to 30.1 nm. For 15 nm and more, the dissociation width of the dislocation is almost insensitive to the length of the box. The interaction of the dislocation with its periodic images is screened by the interaction with the solute atoms. As for the thickness in the Z direction, we found 10 nm to be sufficient to screen the effect of the two-dimensional dynamics imposed to the atoms at the free surfaces.

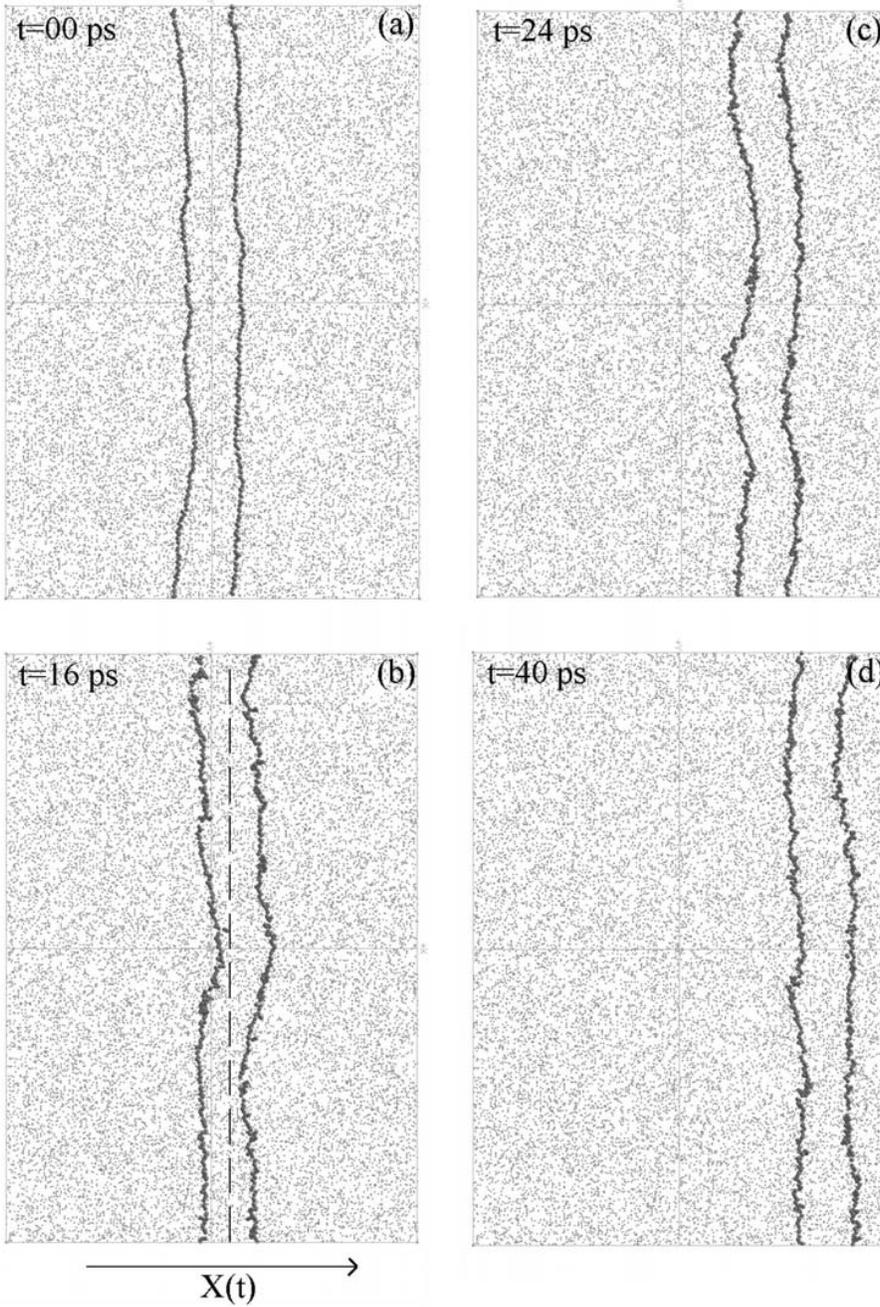


FIG. 2. Edge dislocation gliding in a 3 at % Al random solid solution, under 70 MPa at increasing times. The computational cell is the same as in Fig. 1, as seen along the $[1\bar{1}1]$ direction. The arrow defines the position of the dislocation.

Figure 2 gives a typical image of the dissociated dislocation, together with the Al atoms, at successive steps of the glide process in the $(1\bar{1}1)$ plane. In what follows, the position of the dislocation as a function of time, $X(t)$, will be extensively used. The latter is defined as the coordinate, along the glide direction, of the median of the stacking fault ribbon; it is monitored every 2 ps (see Fig. 2).

III. DISLOCATION GLIDE VELOCITY AND SHEAR RATE

The quantity physically relevant to be extracted from the simulations is the dislocation velocity. The quantity of inter-

est for macroscopic plasticity is the shear rate. It is related to the dislocation velocity via Orowan's equation: the shear rate, $\dot{\gamma}$ is proportional to the dislocation-velocity, V , and density, ρ_d : $\dot{\gamma} = \rho_d b V$, with b , the Burgers vector. In the simulations, the dislocation density is $1/hL$, with h and L , respectively, for the thickness (Z direction) and the length (X direction) of the computational cell. Since h and L are small, ρ_d is large (of the order of $5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$), and Orowan's equation would give very large shear rates although the velocity of individual dislocation segments is reasonable. In addition, for macroscopic shear to be observed, the dislocation seg-

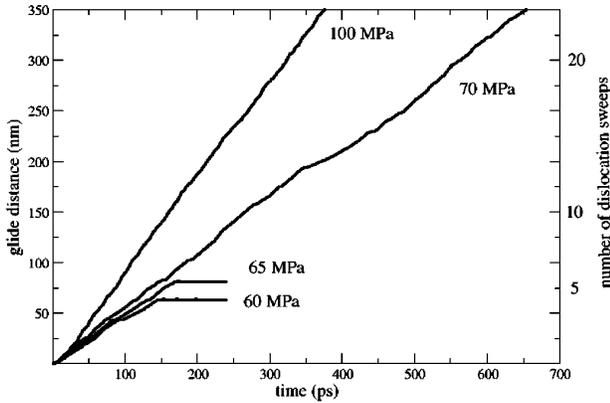


FIG. 3. Mean position of the dislocation, as a function of time, in a random 3% Al solid solution at 300 K with four distinct values of the applied stress: 60, 65, 70, and 100 MPa.

ment must glide on a distance large enough to promote the critical bending for unpinning from the forest dislocations. This latter process might be sensitive to the value of L_y (Fig. 1) which imposes the periodicity of the atomic configuration along the dislocation line. This point is discussed at the end of the present section. Before, we first describe our results on the dislocation glide velocity and the associated shear rate.

A. Dislocation glide velocity

All results given in the present section were obtained in *random solid solutions*, with $L_y=17.2$ nm. The dependence of the results on this parameter is discussed in Sec. III C. Under a given applied stress, the dislocation glides in a more or less smooth manner. Figure 3 illustrates typical behaviors as observed in a solution with 3 at% Al, at 300 K, for four distinct values of the applied stress.

As can be seen, for an applied stress of 100 MPa, the dislocation glides for 300 nm within about 375 ps. The mean glide velocity (~ 0.8 nm.ps $^{-1}$) is thus well below the sound velocity ($C_s \sim 2$ nm.ps $^{-1}$). Notice that the glide distance of 300 nm is 20 times the length of the cell: The upper half of the cell has thus been shifted by 20 Burgers vectors with respect to the lower half. Each shift by one Burgers vector creates a new configuration of the Al atoms across the glide plane. To a first approximation, since we deal here with *random* solid solutions, we may consider that the sequence of configurations so produced is representative of the configurations one single dislocation would explore on gliding a distance of 300 nm.

For an applied stress of 70 MPa, the dislocation still glides for 300 nm, but with a lower mean velocity ($\sim 0.1 C_s$), and in a much less smooth manner. For 65 MPa, the glide stops, for at least 50 ps, after about 5 sweeps of the cell. The delay of 50 ps, we use, is long enough for the sound to travel more than 5 times the length of the dislocation in the cell.

For an applied stress of 60 MPa, the glide is stopped in the course of the fourth sweep. At still lower an applied stress (< 45 MPa), no glide is observed at all (at least within

50 ps). Some glide would probably be observed if very long simulations were performed. In a preliminary study, we found a large scatter of the time to wait to observe some glide, which prevented us from doing an extensive study of this lower stress threshold.

The latter threshold of 45 MPa, which depends on the duration of observation, corresponds to the onset stress for micro-creep, not to be confused with the yield stress. Indeed, for macroscopic shear to proceed, the dislocation segment must glide on a distance large enough to promote the critical bending for unpinning from the forest dislocations. In order to stay on the conservative side, we chose a minimum glide distance of 300 nm (corresponding to a dislocation density $\sim 2.8 \cdot 10^{12}$ m $^{-2}$). With such a criterion, the *shear rate* is zero up to a minimum applied stress, which we name hereafter the *static* threshold stress, σ_s . From Fig. 3, e.g., in Ni 3 at% Al at 300 K, we find $65 \text{ MPa} < \sigma_s < 70 \text{ MPa}$.

B. Shear rate

Because of the boundary conditions imposed in the Z direction, the thickness h of the box is a constant and the shear rate of the computational cell scales with the dislocation velocity with a constant, b/hL . For that reason, in the following, we skip this transparent b/hL factor and define the effective dislocation velocity as the velocity the dislocation should have in order to account for the shear rate. Above the static threshold stress, the effective dislocation velocity is identical to the velocity measured in the simulation. Below the *static* threshold stress, although at the scale of the simulation, the dislocation can travel some distance, this distance is too small to allow for unpinning from the forest dislocations and to contribute significantly to the macroscopic strain (it would rather give rise to recoverable microplasticity): In this situation the effective dislocation velocity is zero.

Figure 4 shows the (effective) dislocation velocity, as a function of the applied stress, as observed in Ni(Al) random solid solutions with increasing Al contents (3, 5, 8 at%); pure Ni is shown for the sake of comparison. For very high values of the applied stress, the saturation of the dislocation velocity shows up. At intermediate stress values, a viscous regime is observed: The velocity is a linear function of the applied stress, with a friction coefficient (per unit length) B . Below the static threshold stress σ_s , the effective velocity drops to zero. The linear portion of the velocity versus stress curve extrapolates to zero velocity at the *dynamical* threshold stress σ_d . In the stress range of practical interest (i.e., before saturation), the effective dislocation velocity is thus defined by three parameters:

$$V = 0 \text{ if } \sigma < \sigma_s; \quad V = (\sigma - \sigma_d)b/B \text{ if } \sigma_s < \sigma, \\ \text{as long as } V \ll C_s. \quad (2)$$

In Eq. (2), σ_s , σ_d , and B are composition and temperature dependent.

The three parameters are found to increase linearly with the composition (Fig. 5): Starting from pure Ni where $\sigma_s = \sigma_d = 5$ MPa and $B = 11 \cdot 10^{-6}$ Pa.s, the static threshold stress increases by ~ 25 MPa/at% Al, the dynamical one by ~ 15 MPa/at% and the friction by $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ Pa.s/at%, at

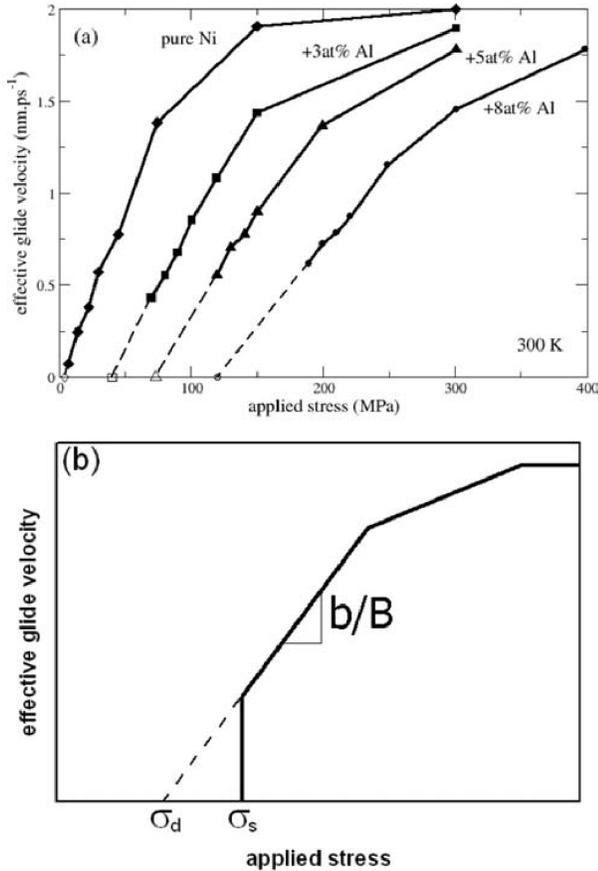


FIG. 4. (a) Effective glide velocity as a function of applied stress; (b) definition of the three parameters σ_s , σ_d , and B (see text).

300 K. The magnitude of the increase of σ_s with Al content compares well with reported values for the increase of the 0.2% elastic limit (10 to 20 MPa/at % Al), according to Ref. 34.

The temperature effect has not been studied in details. Preliminary results show that increasing the temperature from 300 to 500 K, in a random solid solution with 5 at % Al, results in a decrease of the *static* threshold from ~ 130 MPa to ~ 120 MPa; the *dynamical* threshold does not vary significantly, and the friction coefficient increases from ~ 20 to $\sim 30 \cdot 10^{-6}$ Pa.s.

C. Effect of the periodic boundary condition along the dislocation line

We found that *close to the static threshold*, the glide distance of the dislocation depends on the box size L_Y in the Y direction. Figure 6(a) shows the position of the dislocation as a function of time in a random solid solution with 3 at % Al under a shear stress of 65 MPa, for two distinct values of L_Y . As can be seen, for the smallest value of L_Y (17.3 nm), 65 MPa are not enough to produce sustained glide: The dislocation glides a fraction of the box length and stops (for at least 100 ps). With $L_Y=21.56$ nm and above, the glide distance is larger than four box lengths.

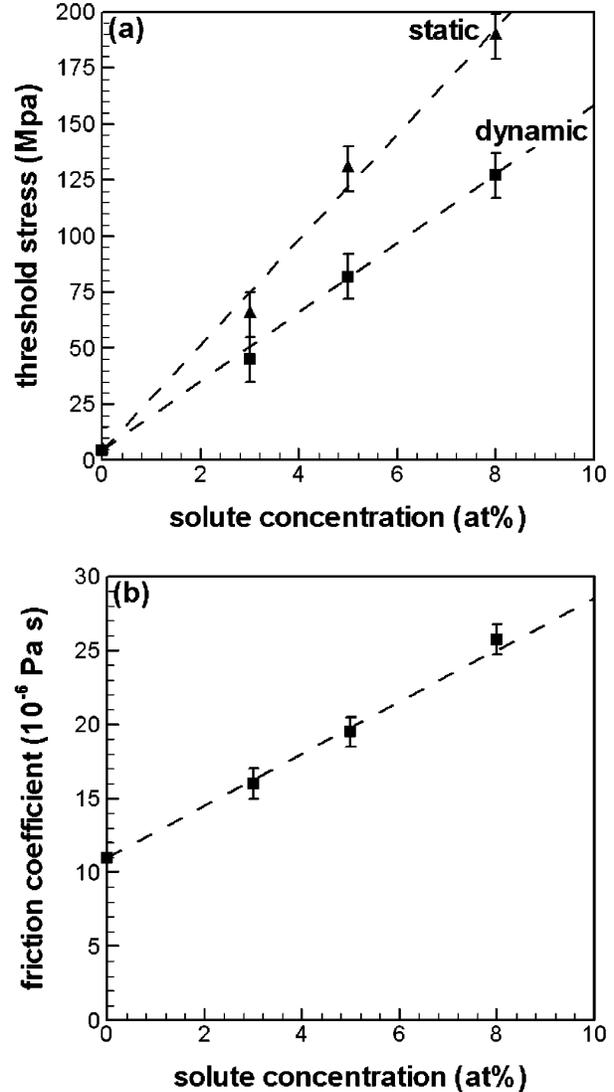


FIG. 5. Concentration dependence at 300 K of (a) the static (triangles) and dynamic (squares) threshold stresses, and (b) the friction coefficient per unit length.

A second effect of the value of L_Y is as follows. All the above simulations were performed with fully random solid solutions. Despite this randomness, it is found that, *close to the static threshold stress*, the glide distance of the dislocation depends on the seed of the random number generator used to construct the initial distribution of solute atoms. Figure 6(b) gives an example thereof; the effect is larger for smaller values of L_Y (compare the plain lines in Figs. 6(a) and 6(b)). Notice that the very same simulations performed at 70 MPa with various L_Y values, exhibit extensive dislocation glide, while no glide at all ever occurs at 50 MPa. The value of the static threshold is thus defined within ± 10 MPa.

Although a more detailed analysis is necessary to understand the effect of the box width, two possible origins may be proposed. Firstly, if the pinning centers are rare (less than one on a distance of L_Y), the periodic boundary condition in

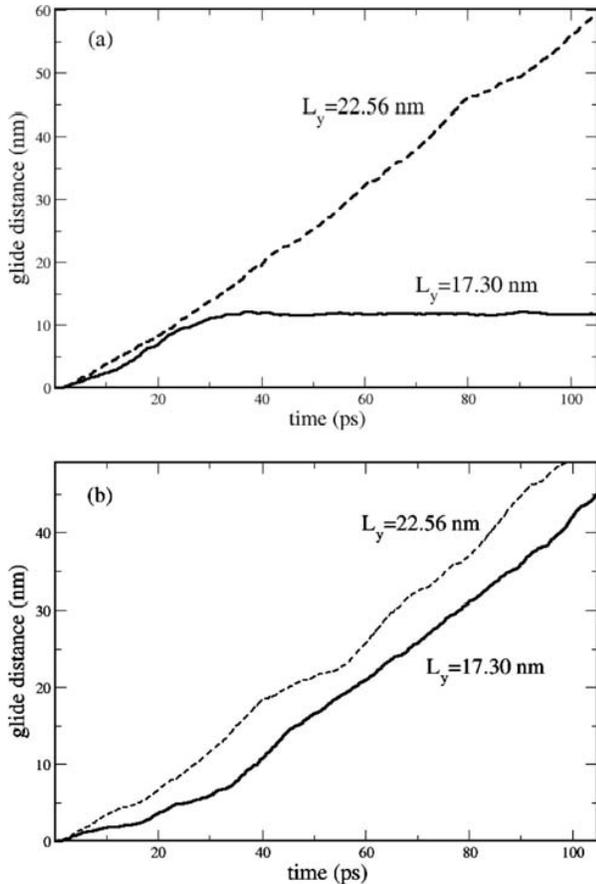


FIG. 6. Glide distance of the dislocation as a function of time in an ideal solid solution with 3 at % Al under 70 MPa; (a) for $L_y = 17.3$ nm (solid line) and $L_y = 21.56$ nm (dashed line) and the same seed of the random number generator for the initial configuration of the ideal solid; (b) same as (a) with another seed for the random number generator.

the Y direction imposes L_y as the distance between pinning centers: the larger L_y , i.e., the distance between pinning centers, and the lower the critical stress to escape. In addition, increasing L_y widens the range of available deformation modes for the dislocation line, which amounts to increase its flexibility, hence to decrease the effective line tension. Since, as will be shown below, the pinning centers are well separated and short ranged, an increased flexibility makes the depinning event easier, and the threshold stress lower. Also, as noticed, close to the static threshold stress, the smaller L_y , the more sensitive the glide distance to the initial configuration of the random solution: this suggests that the pinning centers only sample a small fraction of the Al atoms contained in the simulation cell.

IV. DISCUSSION

As seen on Fig. 3, the position of the dislocation segment as a function of time reveals a jerky glide motion. This suggests a “stop and go” type of analysis. Let us stress that we

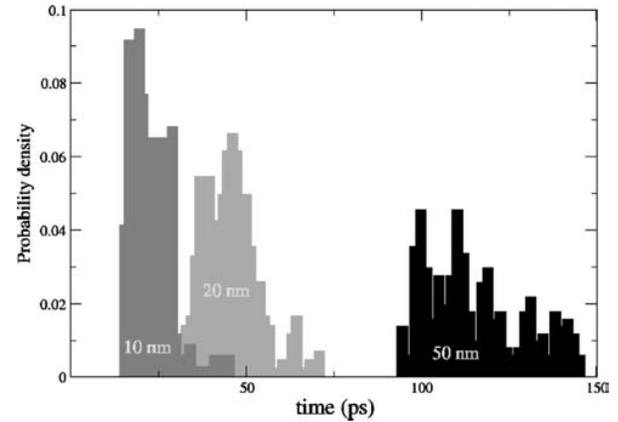


FIG. 7. Distribution of the time required to glide a distance ΔX (10, 20, 50 nm), in a random solid solution with 3 at % Al, under an applied stress of 70 MPa, at 300 K.

describe, here, the motion of the dislocation segment as a whole, as defined in Sec. IIC, not the change of shape of the dislocation and of the stacking fault ribbon. Consider the position of the dislocation as a function of time, e.g., in a 3 at % random solid solution, at 300 K, under 70 MPa (Fig. 3). The time required to glide a distance of 300 nm is approximately 700 ps. The same curve can be analyzed at a finer scale: we may ask what is the time Δt required to glide a distance ΔX of 50, 20, or 10 nm. The time intervals Δt exhibit a complicated distribution, an example of which is given in Fig. 7. It contains information on the distribution of pinning strengths, which may be analyzed using a statistical approach. This work will be discussed in a future work.

We now summarize our main findings, and outline a way of incorporating these results, obtained at the atomistic level, in a micromechanical model to describe the macroscopic plastic behavior.

The dislocation glide proceeds as follows:

- under large shear stresses, the dislocation glides smoothly at a velocity which saturates close to the shear wave speed;

- under lower stresses, the mean glide velocity is a linear function of the stress and extrapolates to zero at the dynamical threshold stress, σ_d ;

- in the latter regime, a static threshold stress, σ_s , exists below which the dislocation stops for a “long” period of time after gliding “some” distance. Sustained macroscopic shear only occurs above σ_s .

An intuitive interpretation of the static and dynamic thresholds is as follows: The strong obstacles control the static threshold below which no long range dislocation motion is possible. Once these strong obstacles are overcome, the moving dislocation still feels from the weaker obstacles a pinning force, which slows down its motion. This is the physical origin of the dynamic threshold.

There is some arbitrariness in the definition of σ_s , since it depends on the value we choose for the observation time and for the minimum glide distance. We chose 300 nm for the minimum glide distance, since it guarantees that the disloca-

tion might propagate through a low forest density. We chose 50 ps as the observation time (i.e., maximum allowed waiting time) for computational reasons. We found, however, that within such a crude definition, the static threshold value is defined within ± 10 MPa. Indeed a detailed study of the stress, temperature and composition dependence of the distribution of the waiting time would be of great interest²¹ but the very large scatter of the waiting times at lower stresses, and their sensitivity to initial conditions, prevented us from making such a study.

Careful examination of the glide process at the atomic scale, revealed the following dislocation pinning mechanism: When a partial dislocation glides one step forward, it shifts the atoms above the glide plane with respect to those below the glide plane, by a vector $1/6\langle 112 \rangle$. In the process of this displacement, some Al atoms (large compared to Ni atoms) are brought in close contact, a strongly repulsive configuration (this repulsion accounts for part of the stability of the $L1_2$ structure of Ni_3Al). On the contrary, if no such nearest neighbor Al-Al pair can ever form, the dislocation moves more easily. As an example, to test this idea, we generated a “constrained random” 8 at % Al solid solution, forbidding the shear induced formation of nearest neighbor Al-Al pairs around the glide plane: the way to achieve this, is to impose zero Al content in one of the two $(1\bar{1}1)$ planes across to the glide plane. Under 150 MPa, the glide velocity, in the constrained solution, is larger than in a fully random solution, as shown in Fig. 8(a). Similarly, glide is observed at 100 MPa, Fig. 8(b), much below the static threshold stress in the fully random solution (180 MPa).

We also studied the effect of the external stress on the glide velocity of the dislocation in a 3% solid solution constructed with the same constraint as above (Fig. 9), and compared with a fully, unconstrained, random solid solution. The Al-Al pairs across the glide plane are found to play an important role in the glide process. First they are, indeed, the obstacles, which determine the value of static threshold. Figure 9 clearly shows that in the absence of shear induced Al-Al pairs, the static threshold is much lower, close to its value in pure Ni. Second, when the external stress is much larger than the static threshold of the solid solution, the glide velocity is larger in the constrained solution (i.e., in the absence of shear induced Al-Al pairs) as compared to the unconstrained random solution: The shear induced Al-Al pairs form obstacles which slow down the dislocation glide and are responsible for the dynamic threshold stress.

This proves indeed that the origin of the chemical hardening process is the repulsive Al-Al interaction, and not the interaction between the Al atoms and the gliding dislocations. The waiting time on one of these obstacles would be controlled, we suggest, by the collective vibration of the few atoms the obstacle is made of.

The dependence with concentration of the static and the dynamic thresholds has been shown to be linear, in the range of concentrations investigated. This is indeed consistent with the fact that, if the dominant obstacles are solute pairs, their density scales as the square of the solute concentration and the elastic limit increases, according to Friedel statistics,^{35,40} as the square root of the density of obstacles, i.e., as the solute concentration itself.⁴¹

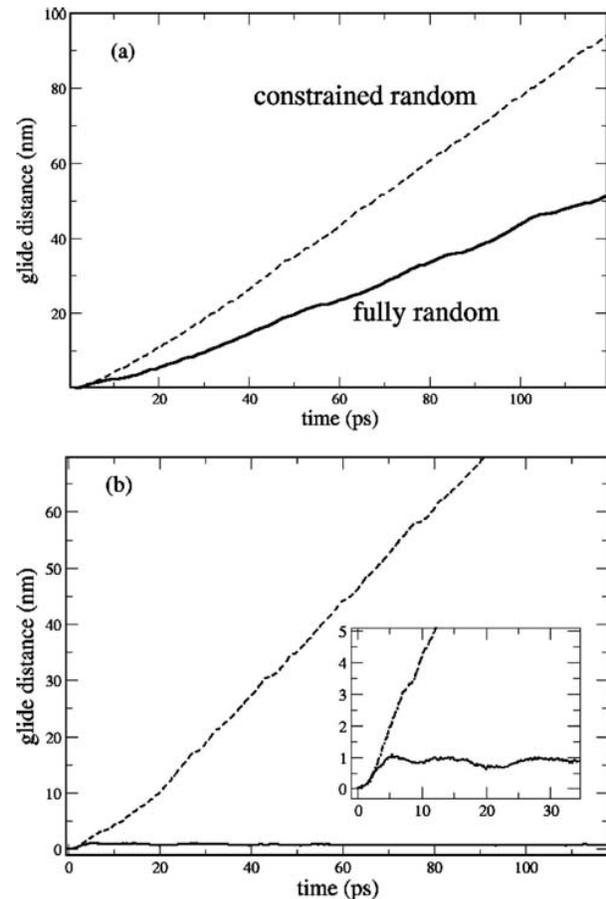


FIG. 8. (a) Glide distance of the dislocation as a function of time, under 150 MPa, in a 8 at % Al fully random solution, i.e., close to the static threshold stress (solid line) and for the same solution, constrained by removing Al atoms from one of the two $(1\bar{1}1)$ planes contiguous to the glide plane (dashed line). (b) Same as (a) for 100 MPa, i.e., much below the static threshold stress.

It is worth noticing that, in one of the very few systematic experimental studies of yield stress as function of solute content in a large range of composition, Wille *et al.*,³⁶ in Cu(Mn) solid solutions, reach the following conclusion: Using the standard theory of solute dislocation interaction to account for the observed hardening, the density of pinning centers is lower and their strength larger than expected for single solute pinning. They argue that MnMn doublets are responsible for the hardening.

The relevant quantity provided by our approach is the dislocation velocity for a given applied stress. It should be stressed that the dislocation velocities, which we generated, overlap the range accessible by experiments for similar applied stresses, despite the fact that the shear rates are several order of magnitude larger than experimental ones. The reason for this is the small size of the computational cell, which makes the dislocation density artificially large. In the spirit of multi-scale modeling, the quantity to be transferred from this study into larger scale models is the law for the glide velocity of a dislocation segment, i.e., Eq. (2), coupled with a

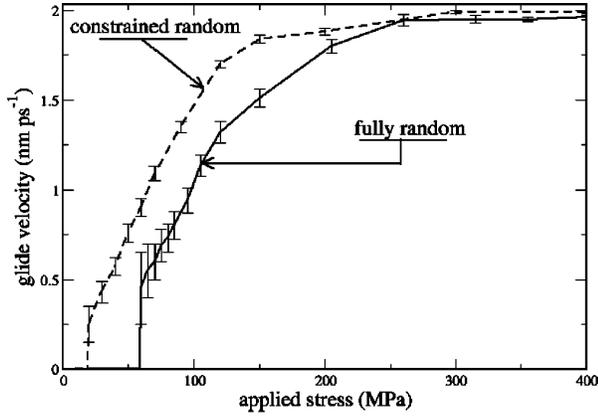


FIG. 9. Glide velocity as a function of the external stress, for a 3 at % solid solution with a fully random distribution of Al (solid line) and with a solute distribution, where one of the two $(1\bar{1}1)$ planes contiguous to the glide plane, is constrained to be free of Al atoms (dashed line). The error bars are estimated by performing a sampling with respect to the seed of the random number generator used to construct the initial configuration of the solid solution.

realistic description of the dislocation density.

In the following derivation, we have chosen the simplest classical evolution equation for the dislocation density to illustrate the feasibility of this approach. We do not claim that the macroscopic behavior is accurately described at this stage, since the present study deals only with the solute effects on dislocation glide. For instance, the present paper does not address the question of the solute effects on dynamic recovery.

Following Rodney *et al.*,³⁷ we take advantage of the shear rate as obtained from atomic scale simulations [Eq. (2)], to compute stress-strain curves as predicted by a simple micromechanical model. The rate of plastic shear, $\dot{\gamma}_p$ is given by Orowan's law:

$$\dot{\gamma}_p = \rho_d b V, \quad (3a)$$

and the dislocation density ρ_d changes in time because of the competition between multiplication and annihilation:³⁸

$$\dot{\rho}_d = (A\sqrt{\rho_d} - D\rho_d)\dot{\gamma}_p. \quad (3b)$$

The first term in this equation describes the storage of dislocation on the so-called "forest dislocations," and the second terms accounts for the annihilation distance between dislocations of opposite sign. The parameter A is related to stage II hardening, and the parameter D is a measure of the efficiency of dynamic recovery. It is usually observed that A is independent of solute content, whereas D , which results from extra degrees of freedom such as cross slip or climb, depends on solute elements.³⁹ A quantitative description of the influence of solute elements on the stress strain curve would require a study of the effect of solutes on cross slip and climb, paralleling the one we have performed here for glide.

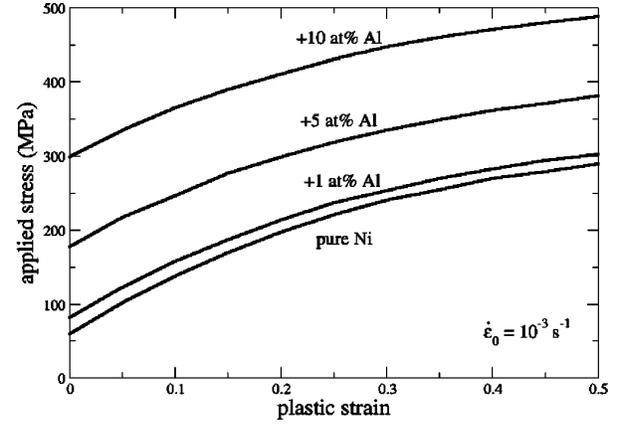


FIG. 10. Stress versus plastic strain as computed from the micromechanical model for 4 distinct Al contents: 0, 1, 5, 10 at %. The imposed strain rate is 10^{-3} s^{-1} ; $A=4.10^8 \text{ m}^{-1}$, $D=6.5$, $\alpha=0.3$; the initial dislocation density is 10^{14} m^{-2} . The values of all the other parameters are taken from the present atomic scale simulation.

The dislocation velocity in Eq. (3a) is given by Eq. (2), except for the flow stress, which must now include the resistance opposed by the forest dislocations, on top of solute hardening depicted by σ_s . The spacing of obstacles responsible for solute hardening being much smaller than the spacing between forest dislocations, a linear superposition can be safely assumed:⁴⁰

$$\sigma_y = \sigma_s + \alpha \mu b \sqrt{\rho_d}. \quad (3c)$$

The α parameter represents the pinning force of the forest dislocations.

The set of Eqs. (3a)–(3c) and (2) can be integrated with a given loading condition, namely a constant total strain rate test. Figure 10 shows typical stress-plastic strain curves computed with the values of the parameters as given by the present atomic scale simulation. The phenomenological parameters α , A , D introduced by the micromechanical model are given classical values.³⁷ The initial dislocation density is 10^{14} m^{-2} , and the imposed strain rate is 10^{-3} s^{-1} . As can be seen, the model qualitatively reproduces the increase of the flow stress with the solute content, but fails to reproduce the solute effect on the hardening which is observed, e.g., in Cu(Al) solid solutions. This is not a surprise, since the sensitivity of the parameter D to the solute content has been ignored.

V. CONCLUSION

Based on an EAM potential, which we have adapted, we have simulated the glide of an edge dislocation in random Ni(Al) solid solutions (1 to 8 at % Al) at 300 K. Within reasonable computer time, we could study the glide mechanism in the range of dislocation velocities of metallurgical interest.

Three parameters, σ_s , σ_{d_s} and B , are found necessary to describe the rate of shear: σ_s is the static threshold stress,

below which the glide distance of the dislocation is not sufficient to insure sustained mesoscopic shearing; σ_d is the dynamical threshold stress, which reflects the friction of the pinning potential on the moving dislocation; B , is the friction coefficient which relates the effective stress ($\sigma - \sigma_d$) to the glide velocity. Both σ_s , σ_d , and B increase linearly with the solute content. Preliminary results suggest that σ_s decreases, and B increases with temperature, while σ_d remains unaffected.

The main conclusion of this study is that chemical hardening is not simply the result of a direct dislocation solute (Al) interaction, but the result of close solute-solute (Al-Al) repulsion, when the passage of the dislocation forces them one against the other, which opposes the glide of one half crystal, with respect to the other.

The qualitative analysis of the geometry of glide, as well as the preliminary results on the effect of temperature, suggest the need to revisit the concept of thermal activation of dislocation glide in solid solutions. The modification of the atomic position due to the moving dislocation, and its dependence with temperature have to be taken into account to develop a sound description of the thermally activated motion. The classical picture of the thermally activated motion of a dislocation in a potential computed with frozen atomic posi-

tions is likely to be of limited applicability when the solute concentration is such that the above described mechanism is mainly responsible for the hardening effect. In this spirit, the effect of short range order on dislocation motion deserves to be revisited.

Finally, we have outlined a method for integrating the present findings from the atomistic level into a micromechanical approach in order to predict macroscopic stress strain curves. While the increase of the yield stress with the composition is correctly described, an atomic scale study of cross slip and climb is needed to account for the influence of solute on dynamic recovery which controls further work hardening.

ACKNOWLEDGMENTS

Useful discussions and technical advice by Dr. E. Adam, Dr. J.L. Bocquet, Dr. D. Caillard, Dr. N.V. Doan, and Dr. M. Fivel are gratefully acknowledged, as well as enlightening comments by Professor. J. Friedel and Professor F.R. Nabarro. G.M. thanks Northwestern University (Department of Materials Science and Engineering) for hosting him as a visitor; part of this paper was written during this visit.

-
- ¹V. Vitek, *Cryst. Lattice Defects* **5**, 1 (1974).
²C. Woodward and S. I. Rao, *Philos. Mag. A* **81**, 1305 & 1317 (2001); *Phys. Rev. Lett.* **88**, 216402 (2002).
³B. Legrand, *Philos. Mag. A* **52**, 83 (1985).
⁴D. Rodney and G. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3272 (1999).
⁵D. Rodney and G. Martin, *Phys. Rev. B* **61**, 8714 (2000).
⁶E. Kuramoto, *J. Nucl. Mater.* **276**, 143 (2000).
⁷B. D. Wirth, V. V. Bulatov, and T. Diaz de la Rubia, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **650**, 206 (2001); *J. Eng. Mater. Technol.* **124**, 329 (2002).
⁸Yu. N. Osetsky, D. J. Bacon, and V. Mohles, *Philos. Mag.* **83**, 3623 (2003).
⁹O. Rodriguez de la Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. Gonzalez, J. de la Figuera, J. C. Hamilton, W. W. Pai, and J. M. Rojo, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 036101 (2002).
¹⁰K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, and S. Suresh, *Phys. Rev. B* **67**, 104105 (2003).
¹¹M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1285 (1983).
¹²S. J. Zhou, D. M. Beazley, P. S. Lomdahl, and B. L. Holian, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 479 (1997).
¹³V. Bulatov, F. F. Abraham, L. Kubin, B. Devincere, and S. Yip, *Nature (London)* **391**, 669 (1998).
¹⁴P. Heino and E. Ristolainen, *Nanostruct. Mater.* **11**, 587 (1999).
¹⁵R. L. Fleisher, *Acta Metall.* **11**, 203 (1963); in *The Strengthening of Metals*, edited by D. Peckner (Reinold Press Edition, New York, 1964), p. 93.
¹⁶R. Labush, *Phys. Status Solidi* **41**, 659 (1970).
¹⁷P. Haasen, in *Dislocations in Solids*, edited by F. R. N. Nabarro (North-Holland, Amsterdam, 1979), Vol. 4, p. 155.
¹⁸R. J. Arsenault, S. Patu, and D. M. Esterling, *Metall. Trans. A* **20**, 1411 (1989).
¹⁹M. Dong, M. C. Marchetti, A. A. Middleton, and V. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 662 (1993).
²⁰H. G. Kaper, G. K. Leaf, D. M. Levine, and V. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3713 (1993).
²¹V. M. Vinokur, M. C. Marchetti, and L. W. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1845 (1996).
²²G. D'Anna and W. Benoit, *J. Appl. Phys.* **82**, 5983 (1997).
²³M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes, *Mater. Sci. Rep.* **9**, 251 (1993).
²⁴A. F. Voter and S. P. Chen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **82**, 175 (1987).
²⁵M. Ludwig and P. Gumbsch, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **3**, 533 (1995).
²⁶J. E. Angelo, N. R. Moody, and M. I. Baskes, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **3**, 289 (1995).
²⁷F. Ercolessi and J. B. Adams, *Europhys. Lett.* **26**, 583 (1994).
²⁸F. Chassigne, M. Bessière, Y. Calvayrac, P. Cénédèse, and S. Lefèbvre, *Acta Metall.* **37**, 2329 (1989).
²⁹E. S. Fisher, *Scr. Metall.* **20**, 279 (1986).
³⁰E. Nembach and G. Neite, *Prog. Mater. Sci.* **29**, 177 (1985).
³¹P. Hansen, *Constitution of Binary Alloys* (McGraw Hill, New York, 1958).
³²F. X. Kaiser and C. Stassis, *Phys. Status Solidi A* **64**, 335 (1981).
³³R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, and K. K. Kelley, *Selected values of thermodynamic properties of binary alloys* (ASM, Ohio, 1973).
³⁴T. Shinoda, K. I. Masuda-Jindo, Y. Mishima, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **35**, 2155 (1987).
³⁵J. Friedel, *Dislocations* (Pergamon, New York, 1964).

³⁶Th. Wille, G. Gieseke, and Ch. Schwink, *Acta Metall.* **35**, 2679 (1987).

³⁷D. Rodney, G. Martin, and Y. Bréchet, *Mater. Sci. Eng. A* **309-310**, 198 (2001).

³⁸U. F. Kocks, *J. Eng. Mater. Technol.* **98**, 76 (1976).

³⁹U. F. Kocks and H. Mecking, *Prog. Mater. Sci.* **48**, 171 (2003).

⁴⁰U. F. Kocks, A. S. Argon, and M. S. Ashby, *Prog. Mater. Sci.* **19** (1975).

⁴¹We thank Pr. F. R. Nabarro for his suggestion.

5.3 Article 3

Les travaux théoriques présentés dans cet article portent sur la dynamique non-linéaire des réseaux de particules quantiques (section 3.4). Ils mettent en évidence le processus de localisation des vibrations qui peut être induit par l'anharmonicité des liaisons intra-moléculaires. Le retard, voire l'absence de thermalisation qui résulte de cette localisation a été montré expérimentalement dans certains cristaux moléculaires. Ce phénomène physique se manifeste aussi bien dans les circuits électroniques [91], les chaînes de pendules mécaniques, que dans les molécules telles que l'ADN [92], l'acétanilide (ACN) [93] ou le benzène.

Biphonons in the Klein-Gordon lattice

Laurent Proville

Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA/DEN/DMN Saclay 91191-Gif-sur-Yvette Cedex, France

(Dated: November 15, 2004)

A numerical approach is proposed to compute the phonon bound states in a quantum nonlinear Klein-Gordon lattice. In agreement with other studies^{1,2} on a different quantum lattice, nonlinearity is found to lead to a phonon pairing and consequently some biphonon excitations. The energy branch and the correlation properties of the Klein-Gordon biphonon are studied in detail.

PACS numbers: 63.20.Ry; 03.65.Ge; 11.10.Lm; 63.20.Dj

I. INTRODUCTION

In lattices made of identical particles, the energy is formulated by the Hamiltonian operator:

$$H = \sum_l \left[\frac{p_l^2}{2m} + V(x_l) + \sum_{j=\langle l \rangle} W(x_l - x_j) \right], \quad (1)$$

where x_l and p_l are displacement and momentum of the particle at site l , in a d -dimensional lattice. From the left to the right hand side of the equation Eq.1, the energy contributions are identified as the kinetic energy, the local potential and the interaction between particles. Our purpose is to study the case of quantum particles that are weakly interacting, i.e., the onsite energy V dominates the interaction W . Physically, this can account for the coupling of internal modes in molecular crystals. For small amplitudes of x_l , the well-known harmonic approximation reduces H to a sum of quadratic terms, i.e., the linear Klein-Gordon (KG) Hamiltonian. So, the Schrödinger equation can be solved analytically. The elementary excitation is a plane wave called an *optical phonon* and whose energy is fixed by the wave momentum q , in the lattice Brillouin zone. A consequence of the ideal harmonicity is that higher order excitations are simply the linear superpositions of these optical phonons.

For larger displacements, some non-quadratic contributions are involved in the expansion of H . Then the nonlinear KG Hamiltonian can no longer be diagonalized analytically. In a nonlinear KG lattice, F. Bogani³ derived some one- and two-phonon renormalized Green functions and showed that the nonlinear terms involve a pairing of the optical phonon modes. It confirmed the existence of biphonon excitations, studied earlier in a different lattice model by V.M. Agranovich⁴. A convincing agreement was found between theory³ and experiments⁵ in molecular crystals where the internal molecule bonds yield a strong nonlinearity. The direct diagonalization of a KG Hamiltonian is, in principle, more precise than the computation of Green functions since it requires fewer approximations. In Ref. 6, by treating numerically the KG model, W. Z. Wang *and al.* confirmed the existence of phonon bound states. Furthermore, some of these states have been shown to feature a particle-like energy band, for certain model parameters. The authors identified these specific excitations as being some quantum breathers (see Refs. 2,7–10 for more details about quantum breathers) because of their counterparts in classical mechanics^{11,12}. Nonetheless, the approach proposed in Ref. 6 requires a huge computing cost so the size of lattices was limited to a one-dimensional (1D) chain of 8 unit cells. Moreover, the numerical simulations were restricted to the parameter region where the non-harmonic part of the lattice energy is modelled by a quartic onsite potential, i.e., the well-known ϕ^4 model. In the present paper, we propose a numerical treatment of the nonlinear KG lattice which takes advantage of the weak coupling (W in Eq.1). That permits to analyze lattices large enough to approach the infinite system features and to study different types of nonlinearity, as well as the two-dimensional (2D) KG lattice.

We confirm that when nonlinearity is significant, a pairing of optical phonon states occurs and the so-called biphonon¹ branch contributes to the energy-spectrum. That branch splits from the two-phonon band by opening a gap. The width of that gap indicates the magnitude of nonlinearity since the biphonon gap vanishes completely for a pure harmonic lattice. In between the two types of lattice, i.e., harmonic and strongly nonlinear, the binding energy of the biphonon drops to zero at the center of the lattice Brillouin zone (BZ) while at the edge, the biphonon excitations are still bound. Then, in the energy-spectrum, the biphonon gap vanishes at the center, whereas a pseudogap is found to open at the edge of BZ. We predict that the pseudogap is a systematic feature of lattices in which nonlinearity is moderate, whatever is the lattice dimension or the dominant nonlinearity, i.e., ϕ^3 or ϕ^4 . In addition, we enhance how quantum properties of the biphonon depends on the nonlinearity. When the biphonon gap opens, the Klein-Gordon biphonon excitations show a finite correlation length, for all momentum q , under the condition that the non-quadratic energy term is a ϕ^4 potential. That agrees with findings of Ref.6. Considering the cubic term in the potential energy V , it involves a long range correlation of the biphonon states. The space correlation properties

of triphonon are also studied and our results are used to establish some expectations on the existence of breather-like excitations in the quantum KG lattice.

The present paper is organized as follows. In Sec.II the model for the nonlinear discrete lattice is introduced and the computing method is detailed. Then it is tested for the quadratic lattices as well as for the ϕ^4 model. In Sec.III our results are presented concerning the biphonon spectrum while in Sec.IV the space correlation properties of the phonon bound states are studied. Finally, these results are discussed in Sec.V.

II. MODEL AND COMPUTING METHOD

In Eq.1, at node l of a translational invariant d -dimensional lattice, the quantum particle of mass m evolves in a local potential V , being coupled to its nearest neighbours, j by the interaction W . For moderate amplitudes of mass displacements around equilibrium, V and W can be expanded as Taylor series. The expansion of V is truncated to the fourth order $V(x_l) = a_2 x_l^2 + a_3 x_l^3 + a_4 x_l^4$ while for W , only the quadratic term is retained, $W(x_l - x_j) = -c(x_l - x_j)^2$. Higher order terms can be treated with no difficulty in what follows. Actually, they are found not to change qualitatively the results, at least for reasonable values of energy coefficients, consistent with optical modes.

Introducing the dimensionless operators $P_l = p_l/\sqrt{m\hbar\Omega}$, $X_l = x_l\sqrt{m\Omega/\hbar}$ where the frequency $\Omega = \sqrt{2(a_2 - 2.c.d)/m}$ is defined for either a chain $d = 1$ or a square lattice $d = 2$, the Hamiltonian reads

$$H = \hbar\Omega \sum_l \frac{P_l^2}{2} + \frac{X_l^2}{2} + A_3 X_l^3 + A_4 X_l^4 + \frac{C}{2} X_l \sum_{j=\langle l \rangle} X_j \quad (2)$$

where one finds the dimensionless coefficients:

$$A_3 = a_3 \sqrt{\frac{\hbar}{m^3 \Omega^5}}, \quad A_4 = a_4 \frac{\hbar}{m^2 \Omega^3} \quad \text{and} \quad C = \frac{4c}{m \Omega^2}.$$

For the harmonic lattice, i.e., $A_3 = 0$ and $A_4 = 0$, the Fourier transform of both the displacements, $X_l = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_q e^{-iq \times l} \hat{X}_q$ and the momenta, $P_l = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_q e^{-iq \times l} \hat{P}_q$ simplifies H into a sum of independent Hamiltonian:

$$h_q = \hbar\Omega \left(\frac{\hat{P}_q^2}{2} + \frac{\omega_q^2}{2} \hat{X}_q^2 \right) \quad (3)$$

with $\omega_q = \sqrt{1 - 2C \sum_k \cos(q_k)}$ and q_k is the dimensionless coordinate of the wave vector in the k^{th} direction of the lattice. The periodic boundary conditions impose $q_k = 2\pi l_k / L_k$ where L_k is the number of sites in the k^{th} direction and l_k is an integer $l_k \in [1, L_k]$. The lattice size is denoted $S = \prod_{k=1}^d L_k$. Using the standard harmonic oscillator theory, one finds the eigenvalues:

$$\Lambda_{\{n_q\}} = \hbar\Omega \sum_q \left(n_q + \frac{1}{2} \right) \sqrt{1 + 2C \sum_k \cos(q_k)}. \quad (4)$$

The n_q are quantum numbers that range from 0 to infinity and fix the energy contribution of the mode q . For the nonlinear case, the aforementioned procedure is no longer simple because non-quadratic terms yield a coupling between the h_q operators. Indeed, writing the nonlinear energy term ($\sum_l X_l^3$) as a function of the displacements Fourier transform \hat{X}_q , gives $(\frac{1}{\sqrt{S}} \sum_{q,q'} \hat{X}_q \hat{X}_{q'} \hat{X}_{(-q-q')})$. The computation of the corresponding bracket thus scales as S^2 as the sum runs over 2 wave vector, while for the quartic term it would scale as S^3 . Such a task has been achieved in Ref.6 for the quartic term. In the algorithm which follows, the computation of the brackets in Eq.8, scales as S which requires much less computation time for a given S . Starting from the exact diagonalization of the Hamiltonian where no interaction couples displacements, the low energy states are used to construct a set of Bloch waves upon which is expanded the entire Hamiltonian, including the coupling W . The Schrödinger equation is then approximately solved with an error which shrinks to zero by increasing the basis cutoff.

The starting point is thus the eigenvalue problem for a single oscillator $h_l = \hbar\Omega (\frac{P_l^2}{2} + \frac{X_l^2}{2} + A_3 X_l^3 + A_4 X_l^4)$. The Bose-Einstein operators $a_l^+ = (X_l - iP_l)/\sqrt{2}$ and $a_l = (X_l + iP_l)/\sqrt{2}$ are introduced in the writing of h_l :

$$\begin{aligned} h_l = & \hbar\Omega [a_l^+ a_l + \frac{1}{2} + \frac{A_3}{\sqrt{8}} (a_l^{+3} + a_l^3 + 3a_l^+ a_l^2 + 3a_l^{+2} a_l + 3a_l^+ + 3a_l) \\ & + \frac{A_4}{4} (a_l^{+4} + a_l^4 + 4a_l^{+3} a_l + 4a_l^+ a_l^3 + 6(a_l^{+2} a_l^2 + a_l^{+2} + a_l^2 + 2a_l^+ a_l) + 3)]. \end{aligned} \quad (5)$$

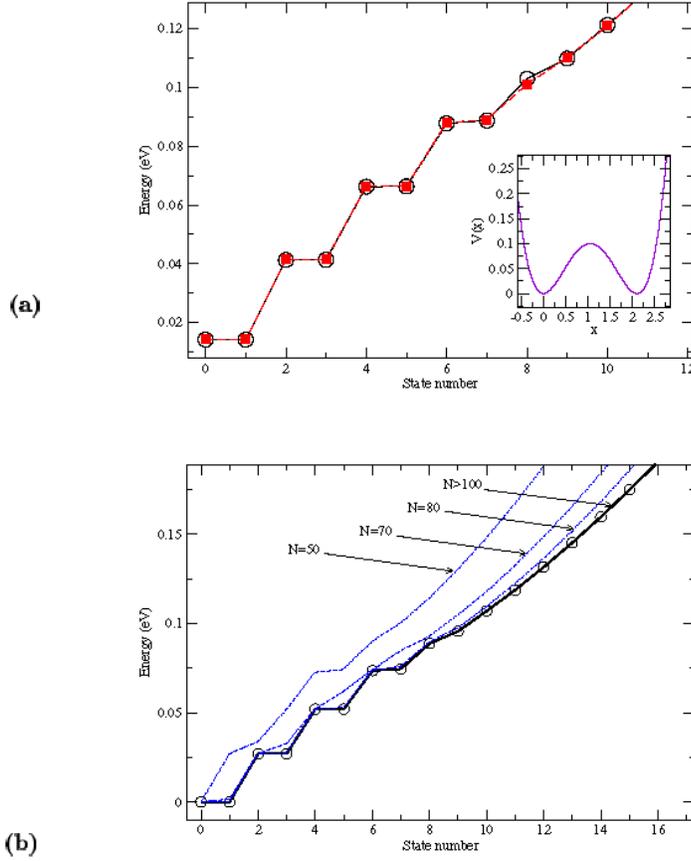


FIG. 1: Energy spectrum of a single He atom embedded into a double-well potential. The rank α of each eigenvalue $\gamma(\alpha)$ is given on the X-axis. (a) The semi-classical calculation (square symbols, dashed line) is compared to the Hamiltonian diagonalization (circle symbols, solid line) onto the truncated Einstein basis with a frequency $\omega_0 = \sqrt{32 \cdot E_0 / (mb^2)}$ and a cutoff $N = 100$. The insert shows the double-well plot versus the displacement (in Å). (b) The latter method is shown to converge to steady eigenvalues when the basis cutoff N increases ($N_\infty = 2000$).

Expanding the operator h_l on the Einstein states, i.e., $|n, l\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} a_l^{+n} |\emptyset_l\rangle$ for all $n \in \{0 \dots N-1\}$ gives a matrix \mathcal{M} of rank N . In each row of \mathcal{M} , one finds the nonzero coefficients:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{M}_{n,n} &= \frac{3}{2} A_4 n^2 + n(3A_4 + 1) + \frac{3}{4} A_4 + \frac{1}{2} \\
 \mathcal{M}_{n,n+4} &= \frac{1}{4} A_4 \sqrt{(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)} \\
 \mathcal{M}_{n,n+3} &= \frac{1}{\sqrt{8}} A_3 \sqrt{(n+3)(n+2)(n+1)} \\
 \mathcal{M}_{n,n+1} &= \frac{3}{\sqrt{8}} A_3 \sqrt{(n+1)^3} \\
 \mathcal{M}_{n,n+2} &= \frac{1}{4} A_4 (4n+6) \sqrt{(n+2)(n+1)}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

When the cutoff N tends to infinity, the Einstein states form a basis in the space of onsite states. The Schrödinger problem for the Hamiltonian h_l is thus equivalent to the diagonalization of \mathcal{M} . That diagonalization is compared to the semi-classical quantization¹³ in Fig. 1(a), for the case of a He atom embedded into a double-well potential: $V(x) = 16E_d/b^4 x^2(x-b)^2$. The parameters, E_d and b , are the energy barrier and distance between minima, respectively (see Ref. 14). The very good agreement proves the efficiency of the diagonalization method even for a non-monotonic onsite potential. Arranging the onsite eigenstates in increasing order of their eigenvalues, the α^{th} eigenstate is denoted

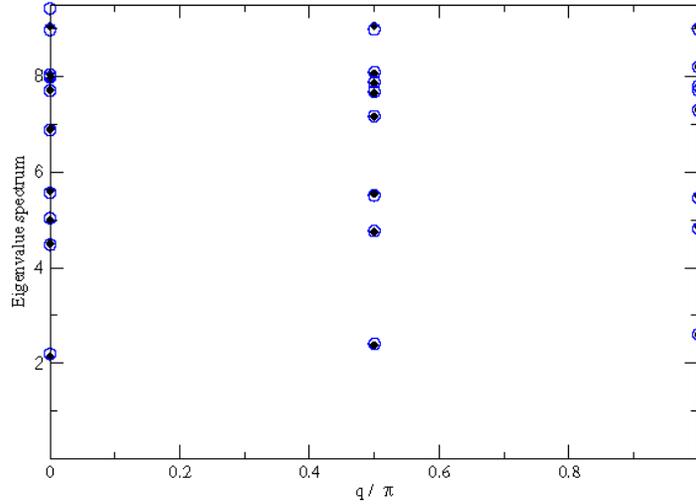


FIG. 2: Eigen-spectrum of a $S = 4$ sites chain, with a ϕ^4 onsite potential. Model parameters are given in Ref. 16. Comparison between our numerics (circle symbols) and Ref. 6 (diamond symbols) (see Sec. II). The Y-axis unit is $\hbar\Omega$ and its zero is the groundstate energy. The X-axis bears the dimensionless first Brillouin zone.

$\phi_{\alpha,i}$ and its eigenvalue is $\gamma(\alpha)$. As shown in Fig.1(b), each eigenvalue $\gamma(\alpha)$ is found to converge to a steady value as N increases. In Fig.1 (b), the graphic does not allow to distinguish $N = \infty$ from $N > 100$. With today's computers, the cutoff has been easily increased to $N = 2000$ which has been taken for the limit $N = \infty$ in Fig.1(b). Increasing the cutoff to values larger than $N = 100$ does not change significantly our final results on the low energy excitations of the KG lattice (Sec.III). In what follows, N is cautiously fixed to $N = 500$ and then the time requirement to diagonalize \mathcal{M} is about few minutes on a PC computer. Note that increasing N implies no overload of the calculations in the second part of the algorithm.

We now treat lattices with non-zero inter-site coupling. The onsite state products $\Pi_i \phi_{\alpha_i,i}$ form a complete orthogonal base for the lattice states. In order to reduce the computer memory requirement, one takes advantage of the translation invariance by introducing the Bloch wave formulation for the state products. Among those states some equivalence classes can be constructed in which each state results from a translation applied to another state of the same class. Retaining only one element for each translation class, the state which represents the class is identified by the series of its α_i 's, that is denoted $[\Pi_i \alpha_i]$. The construction of the equivalence classes is performed numerically. For each class, a Bloch wave can be written as follows:

$$B_{[\Pi_i \alpha_i]}(q) = \frac{1}{\sqrt{A_{[\Pi_i \alpha_i]}}} \sum_j e^{-iq \cdot j} \Pi_i \phi_{\alpha_i, i+j} \quad (7)$$

where $A_{[\Pi_i \alpha_i]}$ ensures the normalization. Some attention must be paid to the possible translation symmetry of the state products that may be higher than the lattice symmetry. Indeed, for a given product there may be a lattice vector t that verifies $\Pi_i \phi_{\alpha_i, i} = \Pi_i \phi_{\alpha_i, i-t}$ with coordinates t_k such as $t_k < L_k$. It implies that $A_{[\Pi_i \alpha_i]} = S \cdot \prod_{k=1}^d (L_k/t_k - fc(L_k/t_k))$ where $fc(L_k/t_k)$ is the fractional portion of the ratio L_k/t_k . Then the Bloch wave can only take the momentum q such as $q_k = 2\pi p_k/L_k = 2\pi p'_k/t_k$ where p_k and p'_k are some different integers. The set of states $\{B_{[\Pi_i \alpha_i]}(q)\}_{q, N_{cut}}$, including the uniform state $\Pi_i \phi_{0,i}$ at $q = 0$, form a truncated basis where N_{cut} fixes the upper boundary on the onsite excitations: $\sum_i \alpha_i \leq N_{cut}$. When C is negligible, these states are the eigenstates of $H = H_0$. For moderate values of C , they should be good approximates. Since the Bloch waves with different q , are not hybridized by H , the Hamiltonian can be expanded separately for each q . It is performed analytically and gives a matrix $\mathcal{B}(q)$ the coefficients of which are written as follows:

$$\begin{aligned} \langle B_{[\Pi_i \alpha_i]}(q) | H | B_{[\Pi_i \beta_i]}(q) \rangle = & \frac{1}{\sqrt{A_{[\Pi_i \alpha_i]} A_{[\Pi_i \beta_i]}}} [\Pi_i \delta_{\alpha_i, \beta_i} \sum_i \gamma(\alpha_i) - \frac{C}{2} \sum_{l,j} \exp(-iq \times j) \\ & \sum_{k=\langle t \rangle} D(\alpha_l, \beta_{l+j}) D(\alpha_{l+k}, \beta_{l+k+j}) \Pi_{i \neq l, l+k} \delta_{\alpha_i, \beta_{i+j}}] \quad (8) \end{aligned}$$

where $D(\alpha_l, \beta_l)$ denotes the bracket $\langle \phi_{\alpha_l} | X_l | \phi_{\beta_l} \rangle$ that is given by:

$$D(\alpha_l, \beta_l) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{i=0}^N \langle \phi_{\alpha_l} | l, i \rangle (\sqrt{l+1} \langle l+1, i | \phi_{\beta_l} \rangle + \sqrt{l} \langle l-1, i | \phi_{\beta_l} \rangle). \quad (9)$$

The eigenvalues of $\mathcal{B}(q)$ are computed numerically with an exact Householder method¹⁵. In Fig. 2, for a 1D chain $S = 4$, our calculation is compared to Ref. 6 (see Ref. 16 for conversion of model parameters). A very good agreement is noted for the low energy states since the eigen-spectra are superposed in Fig. 2. In Ref. 6, the Schrödinger equation was solved by diagonalization of the matrix obtained from expanding H in the Einstein phonon basis, i.e., the eigenstates of the pure harmonic lattice (see Eq.3). According to the authors : “it restricts the numerical simulations to a parameter region where nonlinearity is not too large”. In contrast, thanks to the first step of our algorithm which solves the single site nonlinear eigenvalue problem, we can treat all types of nonlinearity (weak or strong and with ϕ^3 or ϕ^4 terms), provided the inter-site coupling is not too large. For instance, the approach of Ref.6 requires some computations even for $C = 0$ if $A_3 \neq 0$ or $A_4 \neq 0$, which is straightforwardly solved in the first step of the present algorithm. Within the second step, in order to estimate the accuracy of our calculations, different lattice sizes have been tested for a reasonable value of C ($C = 0.05/d$, see Sec. III) and different A_3 and A_4 . For small sizes, N_{cut} can be stepped up sufficiently to make eigenenergies converge to steady values. The convergence is as fast as C is small, i.e., when $C = 0$ the computation is exact (to machine precision) and near instantaneous whereas when C is raised, the accuracy becomes worse because of inter-site coupling terms: $(a_i^\dagger a_j^\dagger)$ and $(a_i a_j)$ that involve hybridization with high energy Bloch waves (Eq.7), above the cutoff. Once N_{cut} has been determined to achieve the required precision, then the lattice size is increased up to the capacity of our computer memory. For instance, in a 1D lattice with $S = 17$, N_{cut} has been varied from $N_{cut} = 3$ (68 Bloch waves, Eq.7) to $N_{cut} = 6$ (5940 Bloch waves). For $N_{cut} = 4$, the error on the low energy eigenvalues, say the 2 phonon states, is inferior to 1% in comparison with $N_{cut} = 6$. The size has thus been increased to $S = 33$ (3052 Bloch waves) with no noticeable discrepancy of the eigen-spectrum. For such a lattice, the time required for the computation of the matrix $\mathcal{B}(q)$ scales in minutes whereas the diagonalization requires few hours with a PC. This can be reduced to some minutes with a vectorial computer and suitable numerical libraries. The matrices we have to treat are much smaller than those in Ref.6, which accounts for the tractability of our method. For $S = 4$, 65536 states were required in Ref.6 whereas only 19 Bloch waves were required in our calculations for the same lattice, with same parameters (see Fig.2). This increase in efficiency has been possible because we took advantage of the weak inter-site coupling. For the 2D lattices, the size has been limited to $S = 13 \times 13$ which involves 4931 Bloch waves with $N_{cut} = 3$. Some improvements are under investigation. For example, the number of required states can be reduced again by imposing $\alpha_i < n_{low}$ for Bloch waves that verify $\sum_i \alpha_i > N_{low}$ in Eq.7 ($N_{low} < N_{cut}$). The integers n_{low} and N_{low} are then adjusted so as not to change the precision over the low energy eigenstates.

III. GAP AND PSEUDOGAP IN THE OPTICAL PHONON SPECTRUM

For different values of nonlinear coefficients A_3 and A_4 , we first examine the vibration spectrum of a one-dimensional (1D) lattice. The 2D lattice is treated at the end of the present section. When the non-quadratic part of the lattice energy is negligible, the eigen-spectrum of H is composed of the fundamental optical branch due to the harmonic phonon states (in Eq. 4, a single q verifies $n_q = 1$) and the branches due to the linear superpositions of these phonons (in Eq. 4, several q 's verify $n_q = 1$). The latest branches are stacked together into distinct bundles, each of them filling in a compact range of energy. In Fig. 3 and following ones, each eigenvalue of the finite size Hamiltonian is plotted as a single circle symbol. The distinct eigen-energies participate in different branches. The phonon branch is marked with the tag {1} while the branches that are due to the linear superposition of 2 phonon states are labelled by the tag {11}. For a macroscopic system, the bundle {11} covers a dense range of energy and forms a continuous band. The width of an optical phonon branch being physically a few percent of the elementary excitation energy, the dimensionless coupling C is fixed to $C = 0.05$ which gives, indeed a phonon branch width $\Delta_1 \approx 10\%$ of the phonon energy (see left inserts in Figs. 3-4). When nonlinearity is significant, the phonon branch shows no qualitative change (left inserts in Figs. 3(a) and 4(a)) in comparison with the fundamental optical branch in harmonic lattice. On the other hand, an isolated spectral branch is found in addition to the phonon branch and its combination tones (see Figs.3(a) and 4(a) and right-hand inserts). In Fig.5, varying artificially the coupling C from the trivial case $C = 0$, demonstrates that the additional branch coincides with the energy of the Bloch wave $B_{[\alpha,0,\dots,0]}$ with a single onsite excitation $\alpha = 2$. In Fig.3 and the next ones, the additional branch is marked with a single tag {2}. By analogy with biphonon theory¹, this branch is identified as the biphonon energy. Similar results are found for the triphonon states whose branch is labelled by the tag {3} in Fig.5. The reason for these isolated branches is that onsite Hamiltonian eigenvalues $\gamma_{\alpha>1}$ do not match the linear fit given by $(\gamma_1 - \gamma_0)\alpha + \gamma_0$. This is the consequence of h_l anharmonicity. The differences $\gamma_{\alpha>1} - [(\gamma_1 - \gamma_0)\alpha + \gamma_0]$ involve some gaps in the $C = 0$ spectrum which is composed of the Bloch

wave energies. A moderate inter-site coupling hybridizes these states Eq.7 but the largest gaps remain (Fig. 5). The raising of degeneracy of $B_{[\pi, \alpha]}$ where only 2 α_i 's equal 1 and the rest are zero (number of these states is $S(S-1)/2$, their energy is $2\gamma(1) + (S-2)\gamma(0)$ at $C=0$) yields a bundle of branches which correspond to the linear superposition of 2 single phonon states. In Fig.5, for higher energy, other bundles are labelled out by the tags $\{111\}$ and $\{21\}$. At zero coupling, these branches coincide with the energies of states $B_{[1,1,1,0,\dots,0]}$ and $B_{[2,1,0,\dots,0]}$. For a macroscopic lattice, the bundles $\{111\}$ and $\{21\}$ form some dense bands, as well as $\{11\}$. They are the unbound associations of 3 phonon states and of a biphonon with a single phonon, respectively. In Figs.3(a) and 4(a), for different parameters, the biphonon branch splits from the 2 phonons band. Measuring the energy of a biphonon state with reference to the unbound 2 phonons for same momentum q , a binding energy of biphonon is defined. A positive binding energy occurs when the onsite potential V is harder than a harmonic function (Fig.3(a)) whereas a softening yields a negative binding energy (Fig.4(a)). The biphonon energy gap is determined as the minimum of the absolute value of binding energy with respect to q . The biphonon gap reveals the strength of nonlinearity since when the biphonon gap overpasses the phonon branch width (as it does in Figs. 3(a) and 4(a)), it clearly indicates a significant contribution of non-quadratic terms. While in Figs.3(a) and 4(a), a biphonon gap opens, it is found that when nonlinearity is weak the biphonon binding energy vanishes at center of the lattice Brillouin zone (BZ) (Figs.3(b) and 4(b)). However, at the edge of BZ, the binding energy is comparable to the width of the phonon branch Δ_1 (inserts in Figs.3(b) and 4(b)). Consequently, a pseudogap is yielded when the non-quadratic energy has same magnitude as inter-site coupling. In this regime, the biphonon excitations exist only at the edge of BZ while they are dissociated into unbound phonons at center. With similar results, other calculations have been performed for different parameters. They showed that the biphonon pseudogap is a generic feature of lattices where nonlinearity is moderate. Similar pseudogaps have been noted in different quantum lattices¹⁸⁻²⁰. The pseudogap opens at the edge of BZ, even though the coupling sign is changed. So it is the q -range where nonlinear behavior is likely to be experimentally measured in materials where nonlinearity is weak.

In Fig.5, the low energy eigenvalues of H are plotted versus parameter C . The variations of the energy branches of the nonlinear excitations are labelled by tags defined previously. It can be noted that the widths of bound states branches increase with C much slower than unbound phonon bands. The branch of the α phonon bound states (biphonon for $\alpha=2$ and triphonon for $\alpha=3$) are found to merge with unbound phonon bands for a certain threshold C_α . At $C < C_\alpha$, the α^{th} branch and the unbound phonon bands are separated by a gap whereas around $C \approx C_\alpha$, only a pseudogap separates them partially. The C_α threshold depends on both coefficients A_3 and A_4 and it is different for each α phonon bound state branch because of anharmonicity. A unique set of nonlinear parameters A_3 and A_4 corresponds to the energy distribution of the biphonon and triphonon branches. So in principle, if a spectroscopy is able to measure the biphonon and the triphonon resonances, it is sufficient for inverting our numerical treatment and thus determining the nonlinear parameters. Moreover, the results in Fig.5 demonstrate that even though the non-quadratic terms in V are not large enough to open a biphonon gap, i.e., $C > C_2$ then a gap or at least a pseudogap opens for the α phonon bound states with $\alpha > 2$. Finally, the theoretical results in Fig.5(b) are qualitatively similar to the experimental findings in Ref.17 in which the Raman analysis of a molecular H_2 crystal shows a pressure-induced bound-unbound transition of the so called bivibron around 25 GPa. There is indeed a likeness between Fig.10 in Ref. 17 and the 2 phonon energy region in Fig. 5(b). In our model, the pressure variation of experiments¹⁷ can be simulated by a change of the coupling parameter C due to the fact that neighbouring molecules are moved closer together because of the external pressure. Actually, the increase of C induces a bound-unbound transition of the biphonon at $C = C_2$.

In Fig. 6, the diagonalization of a 2-dimensional (2D) lattice Hamiltonian is performed for $A_3 = 0$ and for different values of A_4 . The coupling amplitude is such as the phonon band width Δ_1 is a few percent of the elementary excitation branch. By estimating that $\Delta_1 \approx 2d_s|C|$, the value of the dimensionless coupling is fixed around $C = 0.025$. In the first overtone region, a gap opens when A_4 is large (top of Fig.6) whereas that gap closes at the center of the BZ when $A_4 = 0.025$ (bottom of Fig. 6). In the latter case, a pseudogap is found to open around $q = [11]$ and the width of that pseudogap has same order of magnitude as the phonon band width. These both quantities can be compared in the inserts of Fig.6 where the spectrum profile along $[11]$ is plotted. The pseudogap width is same as in Fig.3 for the 1D chain. Consequently, a pseudogap is expected for all lattice dimensions when both the inter-site coupling and the non-quadratic energy have a comparable magnitude.

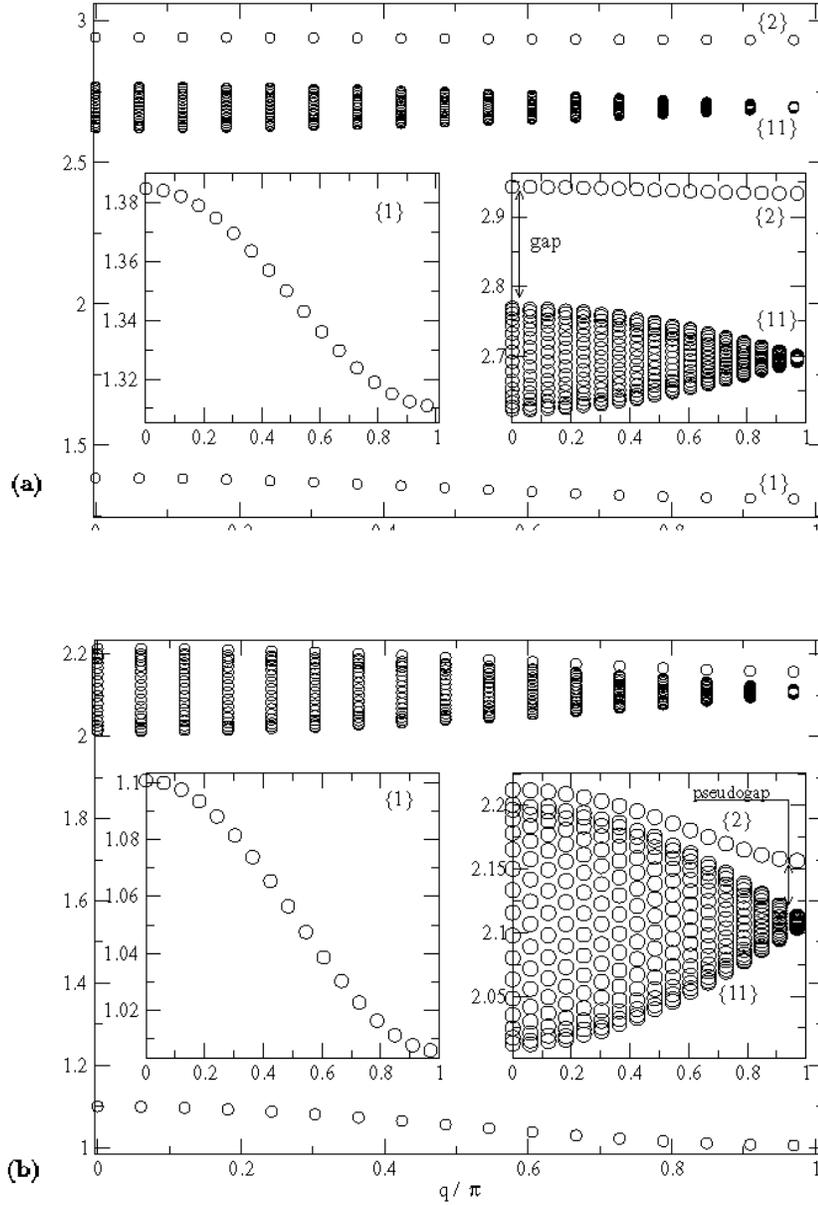


FIG. 3: Eigen-spectrum of a $S=33$ sites chain for parameters: (a) $C=0.05$, $A_3=0$ and $A_4=0.2$ and (b) $C=0.05$, $A_3=0$ and $A_4=0.02$. The inserts show magnifications of the fundamental branch (left) and the overtone region (right). The biphonon branch is marked by $\{2\}$ and the two-phonon band by $\{11\}$. The same tags label the inserts. The axis units are same as in Fig. 2.

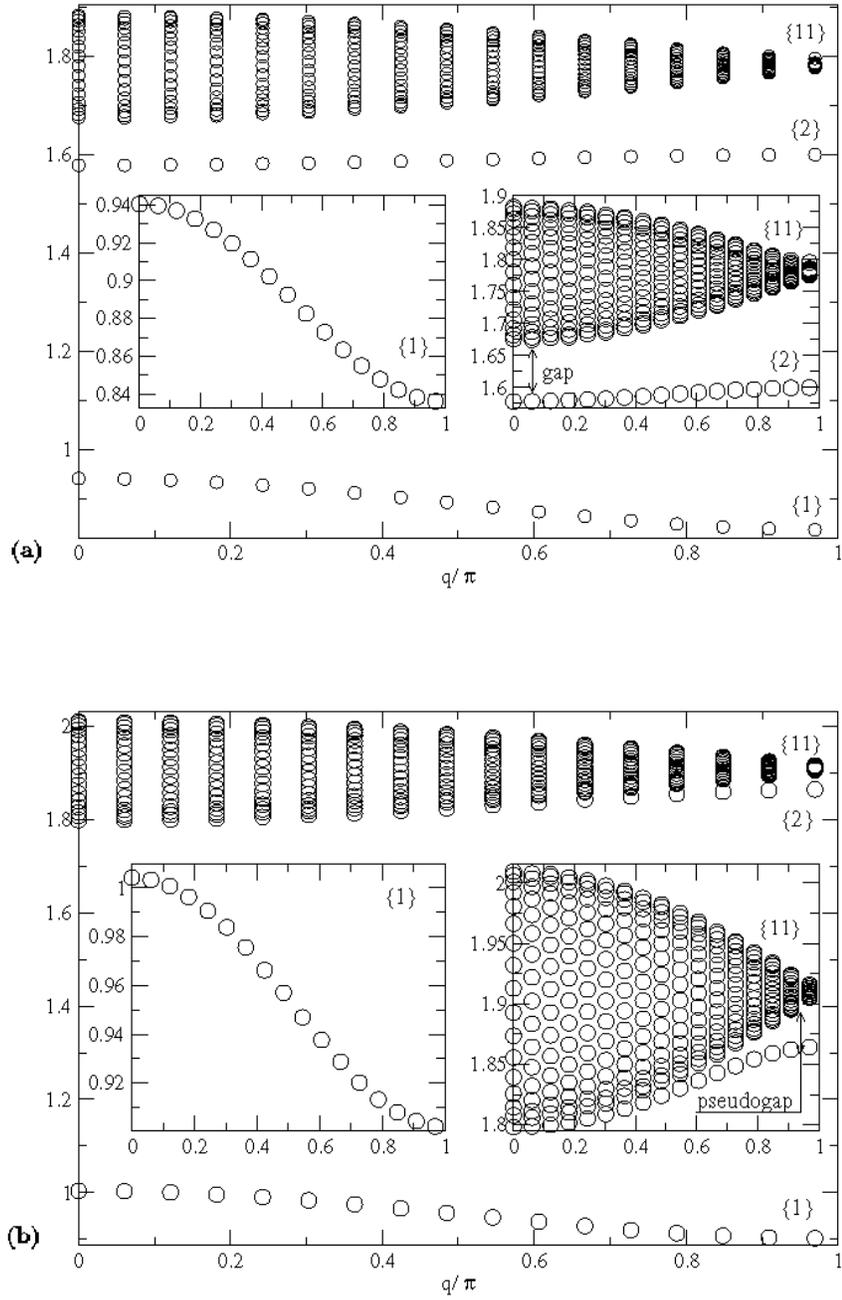


FIG. 4: Same as Fig. 3 but for different nonlinear parameters: (a) $A_1 = 0.01$ and $A_3 = 0.13$ and (b) $A_1 = 0.01$ and $A_3 = 0.105$.

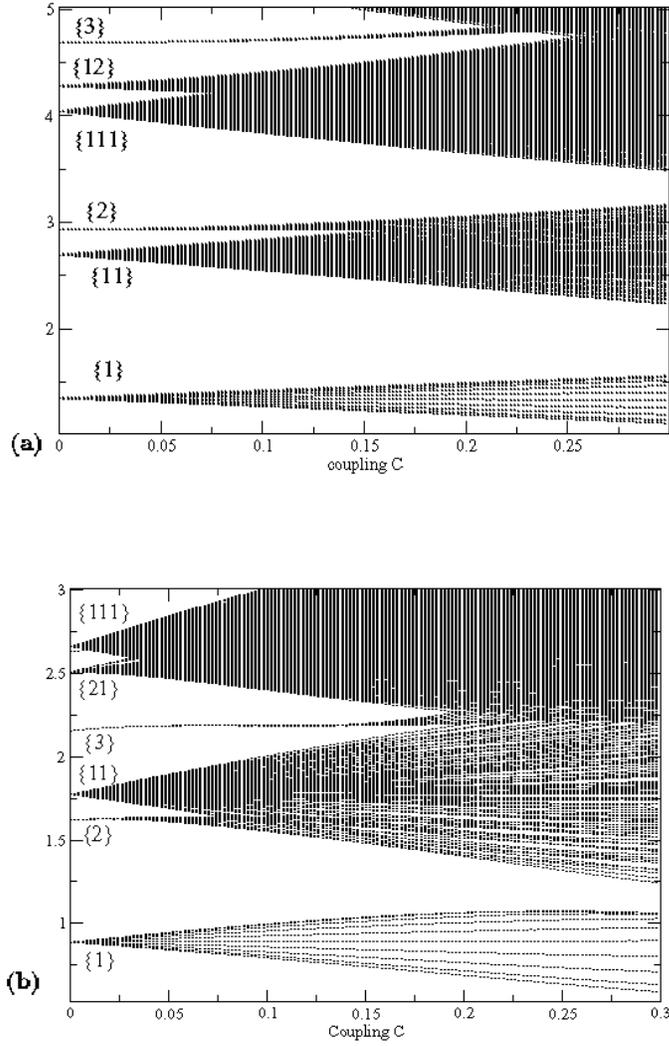


FIG. 5: Plot of the energy spectrum of a 1D chain, composed of $S = 19$ atoms for: (a) $A_1 = 0.2, A_3 = 0$. and (b) $A_1 = 0.01, A_3 = 0.13$, versus the dimensionless coupling C . Tags are explained in the text.

IV. CORRELATION PROPERTIES OF THE PHONON BOUND STATES

In the present section, the study is focused on the space correlation in a 1D lattice. The space correlation function for displacements is defined as follows:

$$f(\Phi, n) = \sum_l \langle \Phi | X_l X_{l+n} | \Phi \rangle - \langle \Phi | X_l | \Phi \rangle \langle \Phi | X_{l+n} | \Phi \rangle \quad (10)$$

where Φ is an eigenstate and n is the dimensionless distance ($n > 0$). For an harmonic lattice, it is easily verified that $f(\Phi, n) = \sum_q \cos(q n)$ for a state Φ which is composed of the linear superposition of phonon states which q 's are the momenta. The single phonon correlation function is a simple $(\cos(q n))$. Then, the correlation functions exhibit a space modulation with a constant amplitude. At $q = 0$, the function $f(\Phi, n)$ is a non-zero constant for all n .

Before discussing our results, it is convenient to compute analytically the function $f(\Phi, n)$ for the Bloch waves $B_{[\Pi; \alpha; j]}$ (Eq. 7) with only one onsite excitation of order α . These states have the form:

$$B_{[\alpha; 0, \dots, 0]}(q) = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_j e^{-iqj} \phi_{\alpha, k+j} \prod_{l \neq k} \phi_{0, l+j}. \quad (11)$$

Let us introduce the notation, $\psi_\alpha(q)$ for these states. At the uncoupled limit ($C = 0$), the onsite excitation Bloch waves correspond to some eigenstates of H (see Fig.5 and text in Sec.III). The space correlation function of $\psi_\alpha(q)$ is given by:

$$f(\psi_\alpha(q), n) = 2D(\alpha, 0)^2 \cos(q n) - \frac{(D(\alpha, \alpha) - D(0, 0))^2}{S} \quad (12)$$

where $D(\alpha, 0)$ and $D(\alpha, \alpha)$ are defined in Eq.9. The constant term in the right hand side of Eq. 12 shrinks to zero when the lattice size S increases. In the numerical computations that are presented below, for finite lattices, that constant is removed in order to approach the behavior of the infinite lattices. Another point which is noteworthy is that, in general, the displacement operators are correlated for a given state $\psi_\alpha(q)$. Indeed the bracket $D(\alpha, 0)$ is usually not zero, except for even values of α when $A_3 = 0$, and the function $f(\psi_\alpha(q), n)$ shows a space modulation of amplitude $R_\alpha = 2D(\alpha, 0)^2$. The coefficients R_α are given in table Tab.I for parameters of Figs.3 and 4.

The function $f(\Phi, n)$ is plotted in Figs.7-9 for eigenstates Φ that are either the phonon, biphonon or the triphonon states. For each of these states, $f(\Phi, n)$ is computed for several values of q . The calculations at $C > 0$, demonstrate that the long range behavior of the correlation function for the α phonon bound states ($1 < \alpha < 4$) as well as for the phonon states ($\alpha = 1$) is similar to the variations of the function $f(\psi_\alpha(q), n)$, i.e., the modulations have same amplitudes for large distances. This property holds provided that the α^{th} discrete branch is separated from the rest of energy spectrum by some gaps. In Figs.7(a)-9(a), the correlation function of phonon states shows a modulation which extends over the whole lattice as in the pure harmonic lattice. For large n , the variations of $f(\Phi, n)$ are same as ones of $f(\psi_1(q), n)$, Eq. 12. Indeed, the amplitude of the modulations is given by the coefficient R_1 (see Tab. I). The correlated character of phonon states is thus related to the feature of the onsite excitation Bloch wave $\psi_1(q)$ and more precisely to the fact that the onsite displacement operator generates an overlap between the onsite groundstate $\phi_{0,i}$ and the first excited state $\phi_{1,i}$. The agreement between the long range behavior of phonon states and $\psi_1(q)$ holds in the harmonic lattice. This can be checked by comparing the exact formula $f(\Phi, n) = \cos(q n)$ for a single phonon state in the harmonic chain with the equation Eq.12, noting that for a quadratic form of V , we have $D(1, 0) = 1/\sqrt{2}$ and thus $R_1 = 1$.

The agreement between the coefficient R_α and the long range modulations of $f(\Phi, n)$ is not strictly proved for biphonon and triphonon (see Tab.I and Figs.7(b-c) and 8(b-c)) because the corresponding branches are too close from the unbound phonon bands. Nevertheless we estimate that the agreement roughly holds, whereas in Figs.9(b) it does not because the biphonon gap closes for small q . Provided the α^{th} discrete branch is isolated in the energy spectrum, there is no conceptual difference between α phonon bound states and single phonon states because they all come from the raising of the translational degeneracy of the onsite eigenstates $\phi_{\alpha,i}$. Actually, we conclude that the coefficient R_α is a good indicator of long range correlations for the α phonon bound states (including phonon states with $\alpha = 1$) on the condition that the hybridization with other phonon states is negligible. Therefore, when $R_\alpha = 0$, the α phonon bound states exhibit a finite correlation length provided the α^{th} discrete branch is isolated in the energy spectrum. In Fig.7(b), the space correlation function drops to zero for the large n and for all q in agreement with R_2 equals zero (see Tab.I).

As shown in Tab.I, $R_\alpha = 2D(\alpha, 0)^2$ decreases to zero with increasing α . Above $\alpha = 4$, R_α may be consider as physically negligible. By extension of our results about space correlations of the α phonon bound states with $\alpha < 4$, it is expected that the α phonon bound states with $\alpha \geq 4$ have a finite correlation length provided their energy branch remains isolated from the linear combination bands of the lower energy states, i.e., from the unbound phonon states as well as from the combinations of the lower order multi-phonon bound states (for instance, see {21} in Fig.5). For the specific case $A_3 = 0$ and $A_4 > 0$, the even values of α verify $R_\alpha = 0$, so the corresponding α phonon bound states have also a finite correlation length when their branch is isolated in the spectrum. For a closing biphonon gap, a pseudogap was found to persist at the edge of the lattice Brillouin zone (Sec.III). In Fig.9(b), it is shown that the biphonon states have a finite length scale in q -range where the pseudogap opens. Indeed, due to hybridization with the 2 phonon unbound states, the biphonons at $q \approx 0$ have a non-vanishing space correlation function which goes

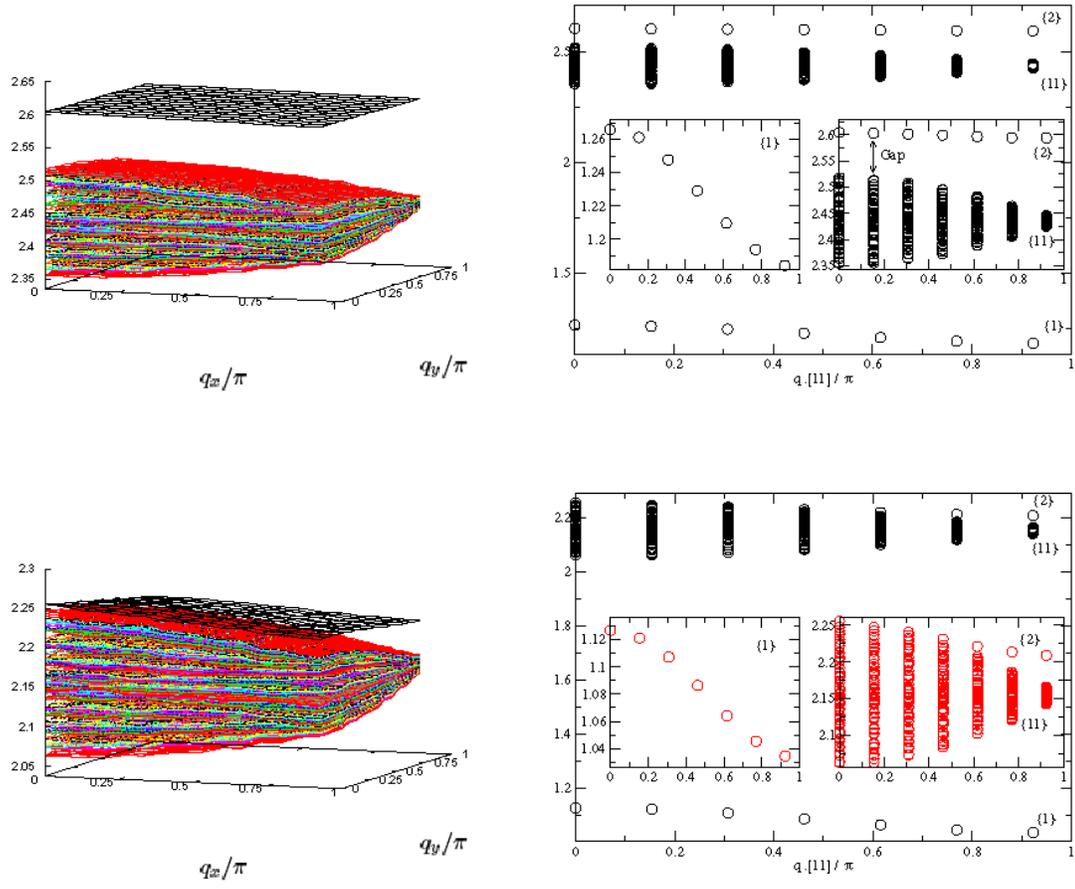


FIG. 6: (color online) On the left hand side, energy spectrum of a 2D square lattice in the region of the biphonon for $C = 0.025$, $A_3 = 0$ and $A_4 = 0.1$ (top) and for same parameters but $A_4 = 0.025$ (bottom). The lattice size is $S = 13 \times 13$. On the right hand side, profiles of the left-hand side spectra along the direction [11]. The insets show the magnifications of the phonon branch (left) and the biphonon energy region (right).

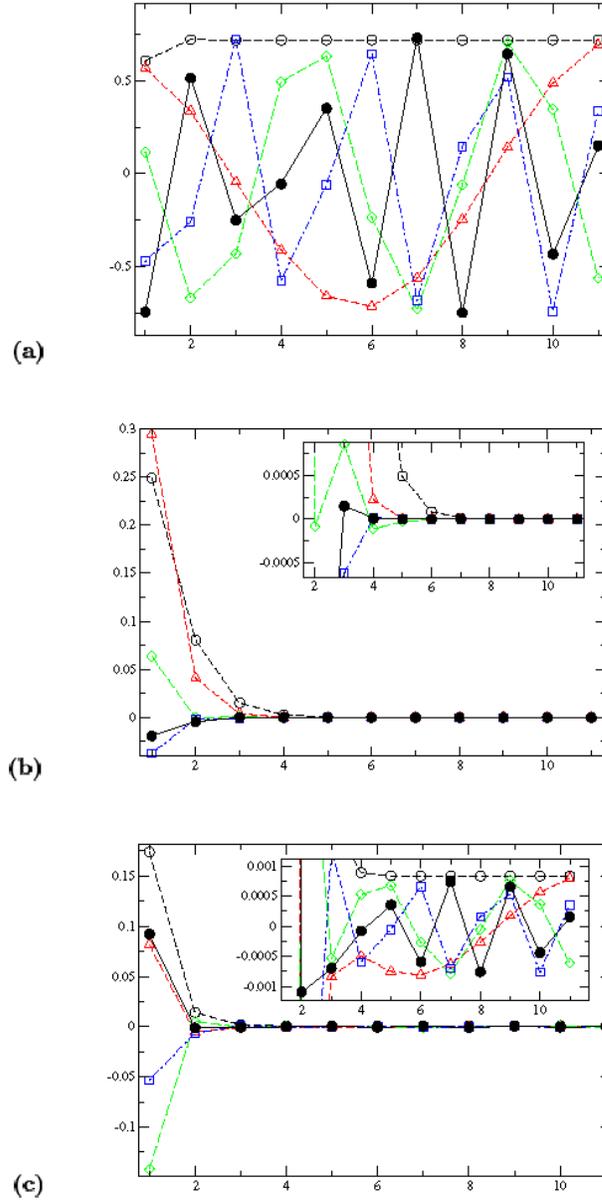


FIG. 7: (color online) Plot of the correlation functions $f(\Phi, n)$ for 3 eigenstates of a $S = 23$ chain. Parameters are $A_4 = 0.2$, $A_3 = 0$, $C = 0.05$, versus the dimensionless distance n . The eigenstates are (a) phonon states, (b) the biphonon and (c) the triphonon with for each of them different wave vectors $q = 0$ (circles), $q = 4\pi/S$ (triangles), $q = 10\pi/S$ (diamonds), $q = 16\pi/S$ (squares) and $q = 22\pi/S$ (triangles). The inserts in (b) and (c) show a magnification of the zero y-axis.

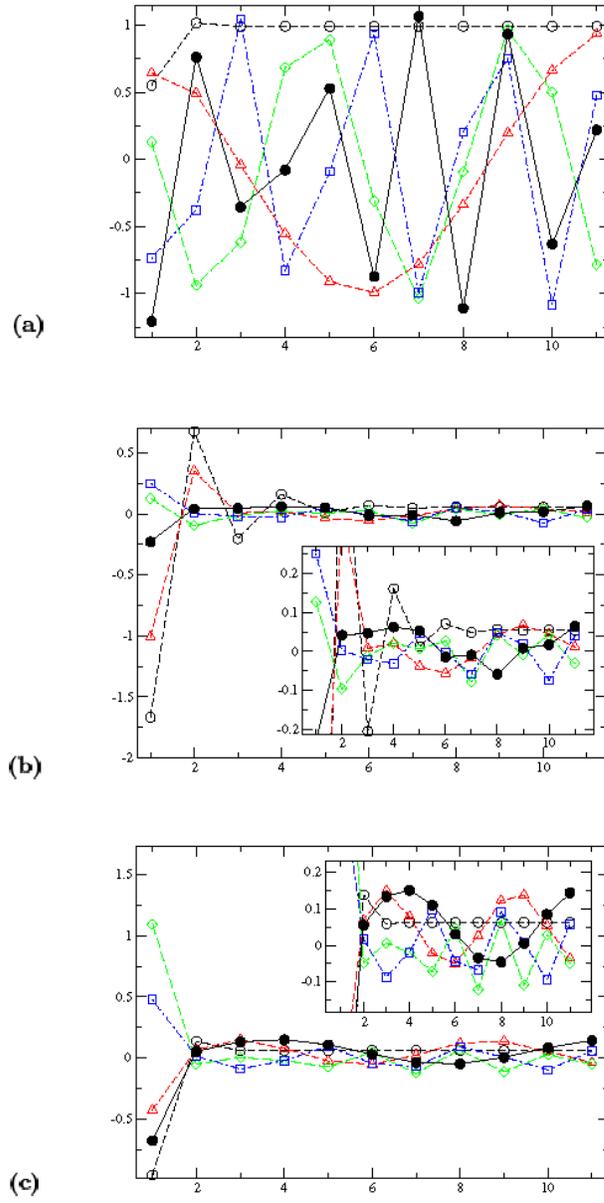


FIG. 8: (color online) Same as Fig. 7 but for $A_4 = 0.01$, $A_3 = 0.13$ and $C = 0.05$.

beyond the finite lattice size.

The phonon bound states with a finite correlation length exhibit a singular feature that is worth characterizing more precisely. For that purpose, denote by $\Phi_\alpha(q)$ the wave function of the α phonon bound state with momentum q and by $E_\alpha(q)$ the dimensionless energy of the α^{th} branch. One introduces the time dependent Wannier state $W_\alpha(t, n)$, which is constructed from a combination of the α phonon bound states:

$$|W_\alpha(t, k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{S}} \sum_q e^{-i(q \times k + E_\alpha(q)\Omega t)} |\Phi_\alpha(q)\rangle. \quad (13)$$

The subscript k indicates the lattice site where is centered the Wannier transform. In Fig.10, the plot of the scalar product $|\langle \psi_\alpha(q) | \Phi_\alpha(q) \rangle|$ is plotted for $\alpha = \{1, 2, 3\}$. Fixing $A_3 = 0$ and $C = 0.05$, the parameter A_4 is increased from zero. The scalar product $|\langle \psi_\alpha(q) | \Phi_\alpha(q) \rangle|$ is proved to equal 1 when the gaps that surround the α^{th} branch are large, or equivalently when A_4 is large. Then, one can reasonably argue that the Bloch wave $\psi_\alpha(q)$ is a very good approximate of the α phonon bound state and the corresponding eigen-energy is approached by a perturbative theory:

$$\langle \psi_\alpha(q) | H | \psi_\alpha(q) \rangle = \gamma_\alpha + (S-1)(\gamma_0 - CD(0, 0)^2) - C(R_\alpha \cos(q) + D(\alpha, \alpha)D(0, 0)) \quad (14)$$

When $A_3 = 0$, the correlation function $f(\psi_2, n)$ is zero for all n (since $R_2 = 0$, see Tab.I), so for the biphonon, we obtain $E_2(q) = \gamma_2 + (S-1)\gamma_0$. Then the energy $E_2(q)$ does not depend on q , $E_2(q) = E_2$, and the Wannier state $|W_2(t, k)\rangle$ can thus be rewritten as follows:

$$|W_2(t, k)\rangle = e^{-i(E_2\Omega t)} \phi_{2,k} \prod_{l \neq k} \phi_{0,l}. \quad (15)$$

It is obvious that such a state is a localized and time periodic excitation. The classical counterparts of such state would be the breather solutions for the classical nonlinear discrete lattice, e.g. A. J. Sievers and S. Takeno¹¹. These classical breather solutions have two important features that are first their spatial localization and second their time periodicity with a frequency that is out of both the linear classical phonon branch and its resultant harmonic bands (for an exact proof see Ref.12). Our assumption about the classical counterparts could be justified by comparing the energies of a localized time periodic Wannier state and the semi-classical quantization of the classical breather orbits, in same lattice. Extending our sketch to all α phonon bound states, the conditions for a breather-like Wannier state in a KG lattice are twofold: first, the branch of the α phonon bound states must be isolated by large surrounding gaps and second, $R_\alpha = 0$. Let us detail the breaking of these conditions. When the α^{th} branch is isolated but $R_\alpha > 0$, the $\psi_\alpha(q)$ are still some good approximates for the α phonon bound states (see in Fig.10 for the phonon and triphonon). Then the band width of the α^{th} branch does not vanish because of the self-tunneling of ψ_α , i.e., the intersite coupling hybridizes the Bloch wave $\psi_\alpha(q)$ with itself. The Wannier transform (Eq.13) of ψ_α is a combination of states non-coherent in time, since $E_\alpha(q)$ depends on q . It is no longer a time-periodic solution. On the opposite, after a certain time Δt_c , the Bloch waves ψ_α do no longer interfere. This Δt_c varies inversely to the band width of the α^{th} branch. On the other hand, when $R_\alpha = 0$ but the α^{th} branch is not isolated, the Bloch wave ψ_α is hybridized with unbound phonon states. Then the Wannier state in Eq.13 is no longer strongly localized as the breather-like Wannier state in Eq.15, but it shows some spacial extensions. In addition, $E_\alpha(q)$ depends on q (as shown in Fig.3(b), for the biphonon). Hence the Wannier transform is not coherent in time and $W_\alpha(t, k)$ is not time-periodic after the duration Δt_c .

V. CONCLUSION

In the present paper, the pairing of phonon states in the nonlinear KG lattice has been considered with numerics. First, the biphonon spectral features have been studied and a pseudogap has been shown to characterize lattices where nonlinearity is comparable to phonon band width, whatever are the lattice dimension and the type of nonlinearity. Second, we have shown how properties of the KG biphonon depend on the nonlinearity. In the specific case of a strong ϕ^4 nonlinearity, the biphonon states feature a finite correlation length. The corresponding Wannier transforms are breather-like excitations that remain coherent for a duration which increases with the strength of the ϕ^4 nonlinearity. In contrast, when a ϕ^3 nonlinearity predominates, the biphonon exhibits a long range correlation and biphonon tunneling is no longer negligible, although it remains weaker than for single phonons. According to our results on the triphonon, one may expect that the tunneling of the high energy multi-phonon bound states vanishes for any type of nonlinearity, provided that their energy branches avoid the unbound phonon bands. Then some high energy breather-like excitations could occur. These states should correspond to the semiclassical quantization of the classical breather orbits, which will be studied in a future work.

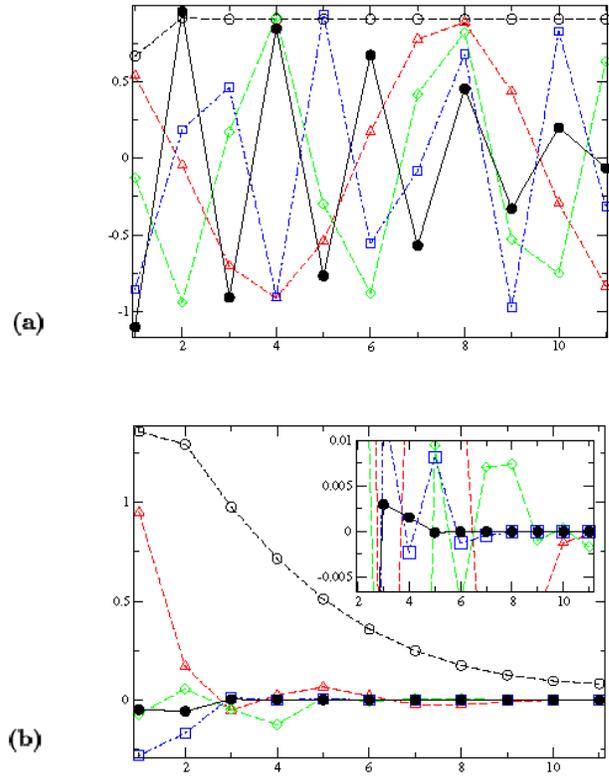


FIG. 9: Fig. 9: (color online) Same as Fig.7 but for parameters $A_4 = 0.02$, $A_3 = 0$, and $C = 0.05$. The eigenstates are (a) the phonon states and (b) the biphason.

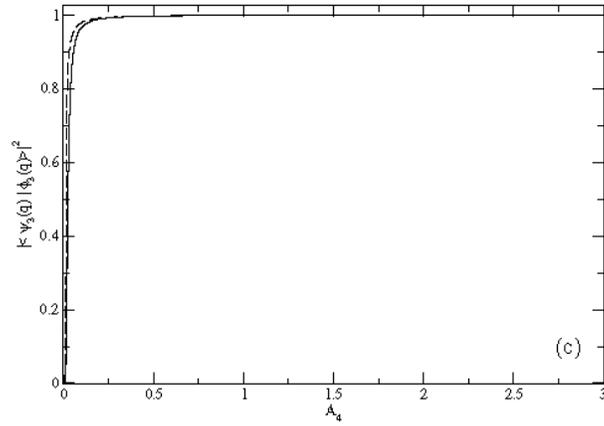
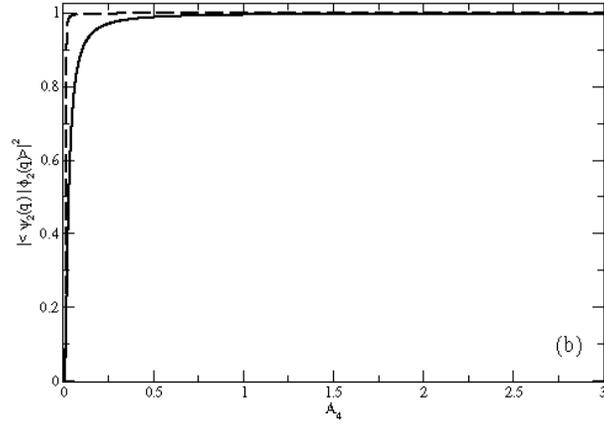
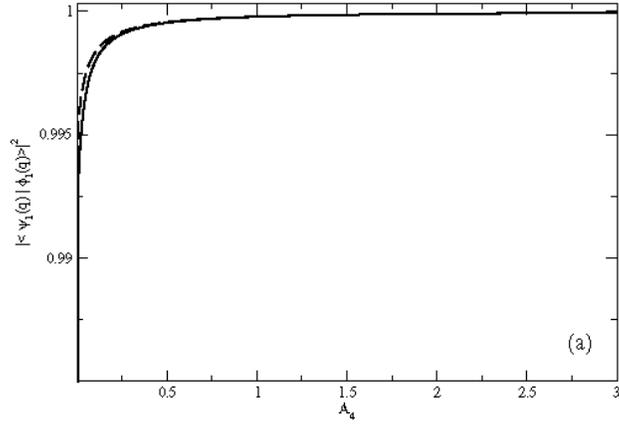


FIG. 10: Plot of the scalar product $|\langle \psi_\alpha(q) | \Phi_\alpha(q) \rangle|^2$ (see Sec. IV) for $C = 0.05$ and $A_3 = 0$ and for $q = 0$ (solid lines) and $q = \pi$ (dashed lines), versus the dimensionless parameter A_4 . The eigenstates are (a) the phonon states, (b) the biphonon states, and (c) the triphonon states.

I gratefully acknowledge financial support from Trinity College and an EC network grant on "Statistical Physics and Dynamics of Extended Systems" for the period spent at the University of Cambridge when these ideas were developed. Many thanks are addressed to Robert S. MacKay and Serge Aubry.

-
- ¹ V.M. Agranovich, *Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems*, chp. 3, North-Holland publishing company (1983), pp. 83-138.
 - ² J. C. Eilbeck, *Proceedings of the Third Conference Localization and Energy Transfer in Nonlinear Systems*, Eds. L. Vazquez, R. S. MacKay, M. P. Zorzano, World Scientific Singapore (2003), p.177.
 - ³ F. Bogani, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1283 (1978).
 - ⁴ V.M. Agranovich, *Soviet Physics - Solid State* **12**, 430 (1970).
 - ⁵ F. Bogani, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 1297 (1978).
 - ⁶ W.Z. Wang, J.T. Gammel, A.R. Bishop and M.L. Salkola, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3598 (1996).
 - ⁷ R.S. Mackay, *Physica A* **288**, 174 (2000).
 - ⁸ V. Hizhnyakov, D. Nevedrov and A. J. Sievers, *Physica B* **316-317**, 132 (2002).
 - ⁹ J. Dorignac and S. Flach, *Phys. Rev. B* **65**, 214305 (2002); V. Fleurov, R. Schilling and S. Flach, *Phys. Rev. E* **58**, 339 (1998).
 - ¹⁰ V. Fleurov, *Chaos* **13**, 676 (2003).
 - ¹¹ A. J. Sievers and S. Takeno, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 970 (1988); S. Takeno, K. Kisoda and A. J. Sievers, *Progress of Theoretical Physics Supplement* **94**, 242 (1988).
 - ¹² R.S. MacKay and S. Aubry, *Nonlinearity* **7**, 1623 (1994).
 - ¹³ L.D. Landau and E. M. Lifshits, *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory)*, Pergamon Press, New York (1965).
 - ¹⁴ when $E_d = 0.1$ eV and $b = 2$ Å, the parameters in Eq. (5) are $A_3 = -0.09496$, $A_4 = 0.00451$ and $\hbar\Omega = 0.02886$ eV.
 - ¹⁵ William H. Press, *Numerical Recipes in Fortran*, Cambridge University Press (1992), pp. 462-475 ; <http://www.nr.com/>.
 - ¹⁶ $\sqrt{2(w+\eta)} \rightarrow \Omega$ and $-\eta \rightarrow C\Omega^2$, $v \rightarrow A_4\Omega^3$ and $A_3 = 0$.
 - ¹⁷ H. Mao and R.J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994).
 - ¹⁸ N. Papanicolaou P. Spathis, *J. Phys.: Cond. Matt.* **1**, 5555 (1989).
 - ¹⁹ V. Pouthier and C. Falvo, *Phys. Rev. E* **69**, 041906 (2004).
 - ²⁰ J. Dorignac, J. C. Eilbeck, M. Salerno A. C. Scott, [quant-ph/0312143](http://arxiv.org/abs/quant-ph/0312143).

$2 \langle \phi_{\alpha,i} X_i \phi_{0,i} \rangle^2$	$A_1 = 0.2 \ A_3 = 0$ Fig.3(a) & Fig.7	$A_1 = 0.01 \ A_3 = 0.13$ Fig.4(a) & Fig.8	$A_1 = 0.02 \ A_3 = 0$ Fig.3(b) & Fig.9	$A_1 = 0.01 \ A_3 = 0.105$ Fig.4(b)
$\alpha = 1$	0.74	1.06	0.95	1.03
$\alpha = 2$	0.	2.9710^{-2}	0.	1.1610^{-2}
$\alpha = 3$	7.3910^{-4}	2.3610^{-3}	7.910^{-5}	3.310^{-4}
$\alpha = 4$	0.	3.9110^{-4}	0.	1.0910^{-5}
$\alpha = 5$	8.4510^{-7}	5.4510^{-5}	1.4510^{-8}	4.3910^{-7}
$\alpha = 6$	0.	6.3810^{-6}	0.	1.9110^{-8}

TABLE I: Values of $R_\alpha = 2 \langle \phi_{\alpha,i} | X_i | \phi_{0,i} \rangle^2$ for different α and different nonlinear parameters, A_3 and A_1 used in Figs.3-9.

Bibliographie

- [1] J. Friedel, *Dislocation*, Pergamon press, (1964).
- [2] J.P. Hirth et J. Lothe, *Theory of dislocations*, (Wiley-Interscience, New York, 1992) p. 228.
- [3] E. Rodary, D. Rodney, L. Proville, G. Martin et Y. Bréchet, *Phys. Rev. B* **70**, 054111 (2004).
- [4] V. Repain, J. M. Berroir, B. Croset, S. Rousset, Y. Garreau, V. H. Etgens et J. Lecoœur, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5367 (2000).
- [5] H. Brune, *Surf. Sc. Reports* **31**, 121 (1998).
- [6] S. Rohart, G. Baudot, V. Repain, S. Rousset, H. Bulou, C. Goyhenex et L. Proville, *Surf. Sc.* **559**, 47 (2004).
- [7] N. Witkowski, Y. Borensztein, G. Baudot, V. Repain, Y. Girard, et S. Rousset, *Phys. Rev. B* **70**, 085408 (2004).
- [8] V.I. Marchenko, *Sov. Phys. JETP* **54**, 605 (1981).
- [9] O.L. Alerhand, David Vanderbilt, R.D. Meade, et J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1973 (1988).
- [10] L. Proville, *Phys. Rev. B* **64**, 165406 (2001).
- [11] L. Proville, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 046102 (2002).
- [12] G. Prévot et B. Croset, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 256104 (2004).
- [13] A.G. Khachaturyan, *Theory of structural phase transitions in solids*, (Wiley-Interscience, New York, 1983).
- [14] Y. Wang, L.Q. Chen et A.G. Khachaturyan, in *Computer in Material Science*, vol. 308 NATO ASI Series, Eds. H.O. Kirchner, L.P. Kubin and V. Pontikis, (Plenum, New York, 1996) p.325.
- [15] L. Proville et A. Finel, *Phys. Rev. B* **64**, 54104 (2001).
- [16] F. Bogani, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **11**, 1297 (1978).
- [17] Morrel H. Cohen and J. Ruvalds, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1378 (1969).
- [18] H. Mao and R.J. Hemley, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 671 (1994).
- [19] F. Bogani, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **11**, 1283 (1978).
- [20] V.M. Agranovich, *Spectroscopy and excitation dynamics of condensed molecular systems*, chp. 3, North-Holland publishing company (1983), pp. 83-138.
- [21] I.S. Anderson, J.J. Rush, T. Udovic et J.M. Rowe, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2822 (1986).
- [22] N.W. Ashcroft et I. Mermin, *Solid State Physics*.
- [23] R.S. MacKay and S. Aubry, *Nonlinearity* **7**, 1623 (1994).
- [24] J.G. Bednorz et K.A. Mueller, *Z. Phys. B* **64**, 1796 (1986).

- [25] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- [26] P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou et T. Hsu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2790 (1987).
- [27] A.S. Alexandrov, J. Ranninger et S. Robaszkiewicz, *Phys. Rev. B* **33**, 4526 (1986).
- [28] L. Proville and S. Aubry, *Physica D* **113**, 307 (1998).
- [29] L. Proville and S. Aubry, *EPJ B* **11**, 41 (1999).
- [30] L. Proville and S. Aubry, *EPJ B* **15**, 405 (1999).
- [31] A. S. Alexandrov et B. Ya. Yavidov, *Phys. Rev. B* **69**, 73101 (2004).
- [32] W. Koller, D. Meyer et A.C. Hewson, *Phys. Rev. B* **70** 155103 (2004).
- [33] M. Jarrel, Th. Maier, M. H. Hettler et A. N. Tahvildarzadeh, *Europhys. Lett.* **56**, 563 (2001).
- [34] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjet.* **11**, 545 (1937).
- [35] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Butterworth-Heinemann (2000).
- [36] E.M. Lifshitz et L.P. Pitaevskii, *Physical Kinetics*, Pergamon (1981).
- [37] L. D. Landau et I. M. Khalanikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 469 (1954).
- [38] <http://nobelprize.org/physics/laureates/index.html>
- [39] J.W. Cahn et J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [40] Klaus Kern, Horst Niehus, Axel Schatz, Peter Zeppenfeld, Jürgen Goerge et George Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 855 (1991).
- [41] T.W. Fishlock, J.B. Pethica et R.G. Egdell, *Surf. Sci.* **445**, 47 (2000).
- [42] R.-P. Blum, D. Ahlbrendt et H. Niehus, *Surf. Sci.* **396**, 176 (1998).
- [43] J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [44] H. E. Cook, *Acta Metallurgica* **18**, 297 (1970).
- [45] M. Plapp et J. F. Gouyet, *Phys. Rev. E* **55**, 5321 (1997).
- [46] Q. Zheng et J. D. Gunton, *Phys. Rev. A* **39**, 4848 (1989).
- [47] L. Porte, J.M. Guigner, M. Phaner, J.C. Bertolini, *Surf. Sci.* **424**, 262 (1999); M. Abel, Y. Robach, J.C. Bertolini, L. Porte, *Surf. Sci.* **454**, 1 (2000).
- [48] E. M. Lifshitz et L. D. Landau, *Theory of elasticity*, (Butterworth-Heinemann, London, 1995).
- [49] Voir table de données physiques ; par exemple : H.P.R. Frederikse, *Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC press, 1996).
- [50] A. Pimpinelli et J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [51] J. Stewart et N. Goldenfeld, *Phys. Rev. A* **46**, 6505 (1992).
- [52] H. Ellmer, V. Repain, S. Rousset, B. Croset, M. Sotto et P. Zeppenfeld, *Surf. Sci.* **476**, 95 (2001).
- [53] C. Amador, J. Hoyt, B. Chakoumakos et D. de Fontaine, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4955 (1995).
- [54] M.S. Zedalis et M.E. Fine, *Metall. Trans. A* **17**, 2187 (1986).
- [55] N. Ryum, *Acta Metall.* **17**, 269 (1969).
- [56] E. Nes, *Acta Metall.* **20**, 499 (1972).
- [57] K.S. Vecchio et D.B. Williams, *Acta Metall.* **35**, 2959 (1987).

- [58] E. Clouet, *Séparation de phase dans les alliages Al – Zr – Sc : du saut des atomes à la croissance de précipités ordonnés*, Thèse de l'école Centrale, soutenue 02/2004. Rééditée dans Rapport CEA R-6062 (2004).
- [59] S. Glasstone, K.J. Laidler et H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, (McGraw-Hill, New York, 1941) ; P. Hänggi, P. Talkner et M. Borkovec, *Rev. of Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [60] J. Dalla Torre, George H. Gilmer et Mehdi Djafari Rouhani, *Phys. Rev. B* **69**, 195414 (2004).
- [61] M. Zinke-Allmang, *Thin Solid Films*, **346**, 1-68 (1999).
- [62] D. Rodney, Y. Le Bouar et A. Finel, *Acta Mater.* **51** 17 (2003).
- [63] J. A. Venables, *Introduction to surface and thin film process*, Cambridge University press (2000).
- [64] A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetniansky-de-Grande et A. Barbu, *J. of Nuclear Materials* **302**, 143 (2002).
- [65] E. Clouet, G. Martin et A. Barbu, soumis à *Acta-Materialia*.
- [66] E. Fermi, J. R. Pasta et S. M. Ulam, *Studies of nonlinear problems*, Los Alamos Scientific Laboratory Rapport No. LA-1940 (1955). Réédité dans : *Collected papers*, (University of Chicago Press, Chicago, 1965), p. 978.
- [67] R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, C. L. Rountree, L. Van Brutzel et S. Ogata, *Int. J. of Fracture* **121**, 71 (2003).
- [68] J. Schiotz, T. Vegge, F.D. Di Tolla et K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **60**, 11971 (1999).
- [69] A. Chartier, C. Meis, J.-P. Crocombette, L. René Corrales et W. J. Weber, *Phys. Rev. B* **67**, 174102 (2003).
- [70] K. Trachenko, M. T. Dove et E. K. H. Salje, *Phys. Rev. B* **65**, 180102(R) (2002).
- [71] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin et P. Mur, *J. Appl. Phys.* **92**, 1084 (2002).
- [72] M.-C. Marinica, C. Barreteau, M.-C. Desjonquères et D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **70**, 75415 (2004).
- [73] A. Bortz, M. Kalos and J. Lebowitz, *J. Comp. Phys.* **17**, 10 (1975).
- [74] A.C. Scott, *Nonlinear Science : Emergence and Dynamics of Coherent Structures*, Seconde édition, (Oxford University Press, Oxford, 2003).
- [75] P. Jakob, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4229 (1996) ; P. Jakob and B.N.J. Persson, *J. Chem. Phys.* **109**, 8641 (1998).
- [76] E. Rodary, *Etude du glissement des dislocations dans la solution solide Ni-Al par simulation à l'échelle atomique*, Thèse de l'INPG soutenue le 01/2003 ; Réédité en Rapport CEA-R-6032.
- [77] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations*, Seconde édition, (Wiley Interscience, New York, 1982), p. 507.
- [78] J.-M. Lanor, *Radiat. Eff.* **22**, 153 (1974).
- [79] H.A. Kramers, *Physica* **7**, 570 (1940).
- [80] R. E. Wilde et S. Singh, *Statistical Mechanics*, (Wiley Inter-Science, New York, 1998).
- [81] C. Goyhenex et H. Bulou, *Phys. Rev. B* **63**, 235404 (2001).
- [82] Shudun Liu, Zhenyu Zhang, G. Comsa, H. Metiu, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2967 (1993).
- [83] Y.B. Liu, D.Y. Sun, X.G. Gong, *Surf. Sc.* **498**, 337 (2002).
- [84] L. Douillard, communication privée (2003).

- [85] C. Busse, C. Polop, M. Müller, K. Albe, U. Linke et T. Michely, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 056103 (2003);
Chi-Hang Lam, Chun-Kin Lee et L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216102 (2002).
- [86] Y. Mishin, M. Mehl, D. Papaconstantopoulos, A. Voter et J.D. Kress, *Phys. Rev. B* **63**, 224106 (2001).
- [87] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder et Per Hyldgaard, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 206102 (2003).
- [88] R. Ferrando et G. Tréglia, *Phys. Rev. B* **50**, 12104 (1994).
- [89] U. Kürpick, *Phys. Rev. B* **66**, 165431 (2002).
- [90] L.D. Landau and E.M. Lifshits, *Quantum Mechanics (Non-Relativistic Theory)*, (Pergamon Press, New York, 1965).
- [91] M. Schuster, F. Pignatelli et A. V. Ustinov, *Phys. Rev. B* **69**, 094507 (2004).
- [92] T. Dauxois, M. Peyrard et C. R. Willis, *Physica D* **57**, 267 (1992).
- [93] G. Careri, U. Buontempo, F. Galluzzi, A.C. Scott, E. Gratton et E. Shyamsunder, *Phys. Rev. B* **30**, 4689 (1984).
- [94] F. Willaime, J. Dalla Torre, Chuchun Fu, A. Barbu, *Nature Materials*, (2004) sous presse.