



HAL
open science

Du nanofil bimétallique isolé à la distribution de nanofils codéposés : une vision d'ensemble(s)

Emile Maras

► To cite this version:

Emile Maras. Du nanofil bimétallique isolé à la distribution de nanofils codéposés : une vision d'ensemble(s). Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112282 . tel-00765965

HAL Id: tel-00765965

<https://theses.hal.science/tel-00765965>

Submitted on 17 Dec 2012

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.

UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE
Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay

Spécialité : matériaux et métallurgie

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 19/11/2012

par

Emile MARAS

Du nanofil bimétallique isolé à la distribution de
nanofils codéposés : une vision d'ensemble(s)

Directrice de thèse :
Co-directrice de thèse :

Fabienne BERTHIER
Isabelle BRAEMS

Directrice de recherche (Université Paris Sud)
Chargée de recherche (Université Paris Sud)

Composition du jury :

Présidente du jury :
Rapporteurs :

Francesca GULMINELLI
Yann LE BOUAR
Maylise NASTAR
Andrés SAUL

Professeur (Université de Caen)
Chargé de recherche (ONERA)
Ingénieur chercheur (CEA Saclay)
Directeur de recherche (Université Aix Marseille)

Examineur :

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements vont à mes directrices de thèse Isabelle Braems et Fabienne Berthier. Je mesure la chance que j'ai eu de travailler sous leurs regards toujours attentifs et bienveillants. Leur enthousiasme, leur disponibilité, leur curiosité scientifique, leur rigueur m'ont permis de réaliser ma thèse dans de superbes conditions.

Je remercie les membres de mon jury, Yann Le Bouar, Maylise Nastar, Andrés Saul et Francesca Gulminelli qui ont accordé leur temps précieux à la relecture de mon manuscrit de thèse.

Cette thèse a été effectuée à l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay au sein du Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors Equilibre (LEMHE) à l'Université Paris Sud-Orsay. Je tiens à remercier l'ensemble des membres (permanents et non permanents) du LEMHE ainsi que ceux du LPCES. Je remercie tout particulièrement Mohamed Briki et Nicolas Salles mes compagnons de thèse et de bureau pour leur bonne humeur. Je garderai un très bon souvenir des moments passés ensemble...

Un grand merci à Bernard Legrand et Jérôme Creuse d'avoir également été présents tout au long de ma thèse. Leurs remarques et leurs conseils ont toujours été très pertinents et enrichissants.

J'ai aussi découvert le plaisir de l'enseignement au cours de ma thèse. J'ai pu suivre des formations à la pédagogie grâce au CIES de Versailles. Je remercie en particulier Thomas Lecorre qui m'a accueilli au cours d'un stage dans son Lycée et qui m'a initié à l'usage de débats scientifiques dans l'enseignement. Je remercie les équipes pédagogiques qui m'ont placé dans des conditions idéales pour réaliser mon travail. Je remercie en particulier Emilie Amzallag pour sa disponibilité et sa bienveillance.

Je remercie également l'ensemble des personnes qui au delà de mon travail de thèse ont rendu ces trois années riches et joyeuses : amis, famille, ô-liostère. Un merci spécial à Lionel et Marc pour leur relecture de mes annexes à 23h dans le RER.

Un très grand merci à Nathalie pour sa présence et son soutien au quotidien. Merci également à Isaure d'avoir patienté pour pointer le bout de son nez et d'être une petite fille extra.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
I Du nanofil isolé à un ensemble de nanofils monodisperse	13
CHAPITRE 1. MÉTHODES THÉORIQUES	17
1.1. Modèle énergétique	17
1.2. Approches de type dénombrement	18
1.2.1. Principe	18
1.2.2. Ensemble canonique	22
1.2.2.1. Fonction de partition	22
1.2.2.2. Fonctions de partitions restreintes	23
1.2.2.3. Différence de potentiel chimique	25
1.2.3. Ensemble p-GC	26
1.2.3.1. Fonction de partition	26
1.2.3.2. Fonction de partition restreinte	26
1.2.3.3. Distribution en concentration	28
1.2.4. Cas particulier : alliage formant une solution solide idéale	31
1.2.4.1. Ensemble canonique	31
1.2.4.2. Ensemble pseudo grand-canonique	33
1.3. Approches de type Champ Moyen	36
1.3.1. Approximation de Bragg-Williams (ensemble p-GC)	36
1.3.1.1. Energie interne moyenne	36
1.3.1.2. Entropie CM	37
1.3.1.3. Minimisation de la fonctionnelle énergie libre	38
1.3.1.4. Principaux résultats	39
1.3.1.5. Concentrations de paire et susceptibilité	40
1.3.2. Cluster Variation Method (ensemble p-GC)	40

1.3.2.1.	Profils de concentration et contraintes	41
1.3.2.2.	Energie interne moyenne CVM	41
1.3.2.3.	Entropie CVM	42
1.3.2.4.	Minimisation de la fonctionnelle énergie libre	42
1.3.3.	Ensemble canonique	43
1.4.	Conclusion	45
CHAPITRE 2. ALLIAGE FORMANT UNE SOLUTION SOLIDE IDÉALE		47
2.1.	Influence de l'ensemble statistique	47
2.1.1.	Isothermes	47
2.1.2.	Concentrations de paire, susceptibilités et concentrations d'interface	51
2.1.3.	De l'ensemble canonique à l'ensemble p-GC	55
2.2.	Influence de la longueur de la chaîne	59
2.2.1.	Isotherme	59
2.2.2.	Isotherme de ségrégation	61
2.2.3.	Susceptibilités et concentration d'interface	64
2.3.	Influence de la température	66
2.3.1.	Limite haute température	66
2.3.2.	Etats de base	70
2.3.3.	Températures intermédiaires	73
2.4.	Conclusion	75
CHAPITRE 3. ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE		79
3.1.	Haute température	80
3.1.1.	Isothermes	80
3.1.2.	Profils de concentration, longueur de corrélation	82
3.1.3.	Susceptibilités	84
3.1.4.	Ecart entre les ensembles thermodynamiques	87
3.2.	Influence de la température	89
3.2.1.	Basse température : vers une transition de phase?	89

3.2.2.	Etats de base	93
3.2.2.1.	Ensemble canonique	93
3.2.2.2.	Ensemble p-GC : la bimodalité poussée à l'extrême	95
3.2.2.3.	Comparaison des ensembles	100
3.2.3.	Quand la température s'en mêle	102
3.2.3.1.	Ensemble canonique	102
3.2.3.2.	Ensemble p-GC	105
3.2.3.3.	Comparaison des ensembles	109
3.2.4.	Interprétation des isothermes canoniques	111
3.2.4.1.	Système de grande taille	112
3.2.4.2.	Système de petite taille	114
3.2.5.	Construction de Maxwell	117
3.2.6.	Diagramme de bimodalité	118
3.2.7.	Température maximale de bimodalité	123
3.2.8.	Influence de la longueur du nanofil	124
3.3.	Discussion sur les transitions de phase	128
3.4.	Conclusion	130

II Ensemble de nanofils polydisperse 133

CHAPITRE 4.	MÉTHODOLOGIE	137
4.1.	Modèle énergétique	138
4.2.	Description en amas	140
4.2.1.	Définition	140
4.2.2.	Principe	140
4.2.3.	Détermination du taux de recouvrement et de la densité totale d'amas	143
4.3.	CVM	145
4.3.1.	Principe	145
4.3.2.	Un mot sur la résolution du système	146
4.4.	Cas d'un alliage formant une solution solide idéale	147

4.4.1.	Détermination de (C_T, θ)	147
4.4.2.	Distribution en taille d'amas	148
4.4.3.	Détermination des taux de recouvrement partiels	148
4.5.	Conclusion	149
CHAPITRE 5. ALLIAGE FORMANT UNE SOLUTION SOLIDE IDÉALE		151
5.1.	Co-dépôt à $\Delta\mu = cst$	152
5.1.1.	Méthodologie	152
5.1.2.	Isothermes du co-dépôt	152
5.1.3.	Composition chimique de la phase atomique	153
5.1.4.	Fragmentation	154
5.1.5.	Distribution en taille d'amas	155
5.1.6.	Effet synergétique	159
5.2.	Contraste chimique	161
5.3.	Influence de $\Delta\mu$	163
5.4.	Influence de T	167
5.5.	Influence de V_{AA}	171
5.5.1.	Effet sur les isothermes du co-dépôt	172
5.5.2.	Effet sur la fragmentation	174
5.6.	Conclusion	174
CHAPITRE 6. ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE		177
6.1.	Haute température	177
6.1.1.	De l'influence de l'effet d'alliage sur les amas...	177
6.1.2.	...à l'influence sur la distribution en taille des amas	179
6.1.3.	Fragmentation	180
6.1.4.	Composition de la phase atomique	183
6.2.	Basse température : vers l'observation de la bimodalité	185
6.2.1.	Etats de base	186
6.2.2.	Basse température	187
6.2.3.	Tailles présentant un caractère bimodal	189

6.2.4. Importance de la bimodalité à l'échelle du co-dépôt	189
6.2.5. Influence de T et de $\Delta\mu$	191
6.3. Influence de K sur l'importance de la bimodalité	192
6.4. A la recherche de la bimodalité	194
6.5. Conclusion	196
CONCLUSION	199
ANNEXE A. FONCTIONS DE PARTITIONS DANS L'ENSEMBLE P-GC	207
ANNEXE B. ENTROPIE CVM	209
ANNEXE C. PROFILS DE CONCENTRATION DANS L'ENSEMBLE P-GC	211
C.1. Notion de probabilité conditionnelle	211
C.2. Reconstruction d'un nanofil à partir des concentrations de paire	211
C.3. Susceptibilité	212
ANNEXE D. CORRECTION DE L'ENTROPIE CM CANONIQUE DANS UN CAS SIMPLE	215
ANNEXE E. MÉTHODE DELTA APPLIQUÉE AUX DÉVELOPPEMENTS LIMITÉS	217
ANNEXE F. LONGUEURS DE CORRÉLATION POUR UN NANOFIL	219
F.1. Longueur de corrélation dans une chaîne infinie	219
F.2. Longueur de corrélation pour une chaîne semi-infinie	220
F.3. Nanofil de longueur finie	222
F.3.1. Haute température	222
F.3.1.1. Ensemble p-GC	222
F.3.1.2. Ensemble canonique	223
F.3.2. Basse température	223
F.3.3. Cas particulier : chaîne de spins magnétiques sans champ	224
ANNEXE G. ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE SANS EFFET DE SURFACE	
($\tau = 0$)	227
G.1. Comparaison des ensembles	227

G.2. Bimodalité dans un co-dépôt	230
ANNEXE H. DIAGRAMME DE BIMODALITÉ À L'AIDE D'UN AJUSTEMENT	233
ANNEXE I. ENTROPIE CVM DU CO-DÉPÔT	237
ANNEXE J. SIMPLIFICATION DES ÉQUATIONS CVM	239
J.1. Résolution à partir de (μ_A, μ_B) ou de (θ_A, θ_B)	239
J.2. Résolution à partir de (C_{AL}, C_{BL})	240
J.3. Résolution à partir de $(C_T, \theta, \mu_A, \mu_B)$	240
ANNEXE K. MICROSTRUCTURE D'ÉQUILIBRE D'UN MONO-DÉPÔT	243
K.1. Equations d'équilibre	243
K.2. Propriétés d'un monodépôt	244
ANNEXE L. ETUDE DES MODES DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE D'AMAS	247
ANNEXE M. ETATS DE BASE D'UN CO-DÉPÔT	249

INTRODUCTION

Le domaine des nanosciences a connu un développement rapide du fait de la richesse et de la variété des applications potentielles (électronique, optique, catalyse, etc). Les agrégats ou nanoparticules bimétalliques, constitués d'un faible nombre d'atomes (pouvant varier de quelques dizaines à quelques milliers), s'inscrivent dans ce cadre. En jouant sur la taille, la morphologie, la composition et la répartition chimique des atomes au sein d'un agrégat, on dispose de plusieurs leviers pour contrôler les propriétés physiques dans le but d'élaborer des matériaux aux performances désirées. Néanmoins, ces différents paramètres sont contraints puisqu'ils doivent respecter l'équilibre c'est-à-dire que le système doit tendre vers un minimum d'énergie libre. Il est alors essentiel de comprendre et de caractériser la répartition d'équilibre des constituants d'un nanoalliage sur ses différents sites (typiquement les sites de surface et de cœur).

Le développement des techniques expérimentales conduit à une caractérisation de plus en plus précise de la répartition chimique des atomes au sein d'une nanoparticule. Mais comment comprendre les observations expérimentales et comment les étendre à d'autres situations sans faire à chaque fois de nouvelles expériences ? Il s'agit de donner une base théorique à ces connaissances empiriques et de prédire ce que sera le résultat dans chaque cas précis. Les simulations numériques permettent d'obtenir un niveau de description très fin et donnent accès, par exemple, aux concentrations par type de sites (site d'extrémité ou de cœur d'un nanofil, facettes d'un agrégat 3D, ...). Elles sont donc un outil de compréhension et de prédiction précieux.

Mais la comparaison des simulations avec les expériences nécessite :

- d'avoir une connaissance précise des conditions expérimentales d'observation. Est-ce que les nanoparticules sont en équilibre mutuel ou avec un réservoir, ou peuvent-elles être considérées comme des particules isolées de concentration nominale fixée ? Du point de vue des simulations, ces conditions correspondent aux différents ensembles statistiques possibles. Pour les systèmes massifs cette question ne se pose pas, car le théorème de Van Hove [1] garantit que les ensembles statistiques convergent vers le

même état d'équilibre. Quels que soient les ensembles statistiques et les conditions expérimentales choisis, la comparaison expérience / simulation est donc valide. En revanche, dans les systèmes finis, les différents ensembles ne sont pas équivalents ; il n'est alors possible de comparer les résultats que lorsque les expériences et les simulations sont réalisées dans les mêmes ensembles. Le choix de l'ensemble thermodynamique pertinent fait actuellement l'objet de débat dans le domaine des nanoalliages. Caractériser et comprendre les différences dues aux conditions expérimentales n'est pas aisé ; le premier objectif du présent travail est donc d'étudier l'influence de l'ensemble statistique sur la répartition chimique au sein d'une nanoparticule à l'aide de simulations numériques.

- le plus souvent, les expérimentateurs élaborent une collection d'agrégats de morphologie et de taille variées. A l'inverse, nombre de simulations modélisent le comportement d'une seule nanoparticule dont la taille et la morphologie sont fixées [2, 3, 4]. Dès lors on peut se demander quel est le comportement d'un ensemble de particules. Est-ce que les répartitions chimiques d'équilibre au sein d'une nanoparticule isolée, d'une collection de particules de même taille, ou encore d'une collection de particules de différentes tailles, sont identiques ? Le second objectif de ce travail est de développer une modélisation qui permette de considérer soit une nanoparticule isolée, soit une distribution monodisperse (*i.e.* un ensemble de nanofils de même taille) ou polydisperse (*i.e.* de tailles variées) de nanoparticules.

La modélisation des nanoalliages repose sur la connaissance des diagrammes de phase volumiques et des phénomènes de ségrégation superficielle. Il est généralement admis que la ségrégation superficielle résulte de trois forces motrices principales, à savoir la différence des énergies de surface, la différence de rayon atomique entre les constituants, ainsi que l'effet d'alliage qui caractérise la tendance des constituants à se mélanger ou non en volume [5, 6]. Les nanoparticules 3D ont une géométrie complexe car elles sont constituées d'un grand nombre de sites inéquivalents (sommets, arêtes, différents types de facettes). Leur morphologie (structure icosaédrique, polyèdre de Wulf...) varie en fonction de leur taille, de leur composition et de leur environnement (particules libres ou supportées par exemple). Pour simplifier le problème, nous avons choisi d'éliminer la difficulté liée à la morphologie en consi-

dérant des nanofils bimétalliques de section atomique. Un nanofil est constitué d'un nombre fini d'atomes formant une chaîne linéaire. Du fait de la présence de liaisons coupées aux extrémités, le phénomène de ségrégation superficielle joue un rôle essentiel sur la répartition d'équilibre des espèces chimiques au sein de la chaîne.

On peut noter que les nanofils de section atomique sont devenus une réalité expérimentale depuis une trentaine d'années. Un grand nombre de synthèses de nanofils monométalliques sont rapportées dans la littérature. Il est notamment possible d'obtenir des nanofils par déposition sur une surface nanoformée (le plus souvent en bord de marche d'une surface vicinale) [7, 8] ou par reconstruction du substrat [9, 10, 11, 12]¹. Du fait de leur morphologie particulière, ces chaînes présentent des propriétés physiques remarquables, aussi bien du point électronique [12, 15, 18, 19, 20], que magnétique [7, 16, 21] ou plasmonique [22, 23]. Dans la littérature, il y a encore peu d'études expérimentales de nanofils bimétalliques de section atomique [17, 24]. Cependant, si l'on en juge par l'intérêt croissant qu'a suscité l'utilisation d'un alliage et non d'un seul élément pour les agrégats 3D, il y a fort à parier que les nanofils bimétalliques de section atomique vont connaître le même engouement dans les prochaines années. De plus, un certain nombre d'études théoriques montrent que les propriétés physiques des nanofils dépendent de la répartition chimique des atomes [23], ce qui offre un degré de maîtrise supplémentaire des propriétés, à condition de parfaitement contrôler la répartition chimique à l'équilibre des atomes.

Nous étudions la répartition chimique des atomes au sein d'un nanofil à l'aide d'un modèle d'Ising avec des interactions de paire entre premiers voisins. Si, dans ce formalisme sur réseau rigide, les effets élastiques dus à la différence de rayon atomique ne sont pas pris en compte, les deux autres moteurs de la ségrégation (la différence des énergies de surface et l'effet d'alliage) entrent bien en jeu. La simplicité du système permet d'obtenir un formalisme analytique exact à partir du dénombrement de l'ensemble des configurations accessibles au système.

Ce modèle très simple permet également de considérer un co-dépôt unidimensionnel.

¹Il est aussi possible d'obtenir des chaînes atomiques auto-supportées [13, 14, 15] ou des chaînes obtenues à très basse température par déplacement des atomes à l'aide d'un microscope STM [16, 17], mais ces nanofils ne sont pas à l'équilibre et ne peuvent donc pas être simulés proprement avec notre formalisme.

Pour un co-dépôt inférieur à la monocouche, les atomes sont regroupés en nanofils alliés de différentes tailles séparés par des nanofils lacunaires de taille variable. Pour un système unidimensionnel, il est encore possible d'obtenir une description exacte d'un co-dépôt à l'équilibre thermodynamique².

Les nanofils constituent donc un système modèle idéal pour étudier conjointement :

- l'influence de la longueur du nanofil sur la ségrégation ;
- l'influence de l'ensemble statistique considéré, afin d'établir le lien entre l'équilibre d'un nanofil isolé lorsque sa concentration nominale est fixée (ensemble canonique) et d'une collection de nanofils de même taille en équilibre mutuel ou avec un réservoir (ensemble pseudo-grand canonique, noté p-GC) ;
- l'équilibre d'un ensemble polydisperses de nanofils (ensemble grand-canonique, noté GC).

Ce travail s'articule autour de deux parties. Dans la première partie, nous nous intéressons à l'équilibre d'un nanofil. Le chapitre 1 décrit les méthodes employées, à savoir un formalisme exact issu de la détermination des fonctions de partition, ainsi que des méthodes approchées de type champ moyen qui sont fréquemment utilisées pour des systèmes de plus grande dimensionnalité. Nous étudions dans le chapitre 2 l'influence de la longueur de la chaîne et de l'ensemble statistique sur le phénomène de ségrégation dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale. Nous montrons que, même en absence d'effet d'alliage, les ensembles statistiques ne sont pas équivalents pour les petites chaînes. Nous proposons une méthode qui permet d'expliquer et de quantifier l'écart entre les ensembles. Cette étude est étendue dans le chapitre 3 au cas d'un alliage à tendance à la démixtion, à savoir l'alliage Cu-Ag qui a fait l'objet de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales [25, 26, 27, 28]. Ce chapitre débouche sur la détermination d'un diagramme de bimodalité qui est le pendant d'un diagramme de phase pour les systèmes de petite taille. Outre l'intérêt intrinsèque de caractériser la ségrégation en fonction de l'alliage, de la taille du nanofil et de l'ensemble statistique, l'étude des nanofils donne des pistes rigoureuses pour les systèmes finis de dimension supérieure.

²Tous les formalismes exacts développés dans ce travail ont été validés à l'aide de simulations Monte Carlo qui ne seront pas présentées dans ce mémoire.

La deuxième partie du manuscrit, consacrée à l'étude de la structure et de la composition d'équilibre d'un co-dépôt inférieur à la monocouche, repose sur les résultats de la première partie. Nous développons dans le chapitre 4 un formalisme qui décrit à toutes les échelles et de manière exacte un co-dépôt à l'équilibre par une description en amas et par CVM de paires (Cluster Variation Method). Ainsi, nous déterminons l'ensemble des grandeurs macroscopiques (isotherme et isothermes partielles relatives aux deux espèces), mésoscopiques (densité totale de nanofils, distribution en taille de nanofils atomiques et lacunaires) et microscopiques (concentration des différents sites d'un nanofil, quelle que soit sa taille). Le chapitre 5 est consacré à l'étude d'un co-dépôt dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale et à la comparaison des résultats avec ceux des mono-dépôts des deux constituants de l'alliage. Cette comparaison met en lumière le rôle des hétérogénéités chimiques liées à la ségrégation aux extrémités des nanofils sur les isothermes et sur les distributions en taille de nanofils. L'étude de la microstructure et de la répartition chimique des constituants d'un co-dépôt pour un alliage à tendance à la démixtion est présentée dans le chapitre 6. Nous illustrons la diversité des configurations possibles en fonction de la taille des nanofils. En particulier, nous dégagons les conditions propices à l'observation expérimentale de la coexistence de nanofils de même longueur présentant des configurations chimiques différentes.

Première partie

Du nanofil isolé à un ensemble de nanofils monodisperse

La modélisation du comportement thermodynamique des nanofils alliés A_cB_{1-c} , dont la longueur (ou le nombre total d'atomes) n est fixée, s'appuie sur la connaissance des diagrammes de phases volumiques et des phénomènes de ségrégation superficielle. La détermination de la répartition chimique à l'équilibre des atomes A et B au sein du nanofil nécessite de choisir l'ensemble statistique pertinent pour pouvoir comparer avec les résultats expérimentaux. Du fait de la faible dimension des nanoparticules, le milieu extérieur joue un rôle de thermostat et impose une température donnée au système. Les deux ensembles statistiques possibles pour décrire une nanoparticule sont :

- L'ensemble canonique qui permet de simuler un système fermé pour lequel il n'y a pas d'échange de matière avec le milieu extérieur ; nous dirons alors que le nanofil est isolé. Le nombre d'atomes de chaque espèce est alors fixé. Des inversions entre un atome A et un atome B au sein du nanofil sont possibles sans que la concentration nominale ne change et le nanofil a accès à plusieurs configurations (micro-états). Il est possible de déterminer la différence des potentiels chimiques entre les espèces $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ ainsi que les concentrations des différents sites du nanofil, les concentrations de paire, les susceptibilités ainsi que la concentration d'interface AB . Ces grandeurs d'équilibre prennent en compte l'ensemble des configurations accessibles au nanofil.
- L'ensemble pseudo-grand canonique (p-GC) qui permet de simuler un nanofil en équilibre avec un réservoir. Il peut alors y avoir un échange entre un atome A (resp. B) du nanofil et un atome B (resp. A) du réservoir de sorte que la concentration nominale de la chaîne peut fluctuer. Ce réservoir peut par exemple être une phase vapeur dans le cas d'une déposition physique en phase vapeur. Il peut également être constitué d'un ensemble de nanofils en interaction (*i.e.* pouvant échanger des atomes). La dimension du réservoir est suffisamment grande pour que ces échanges aient une influence négligeable sur $\Delta\mu$ qui est alors imposé au nanofil. On détermine dans ce cas la concentration nominale moyenne du nanofil ainsi que les différentes grandeurs d'équilibre également obtenues en canonique.

La différence essentielle entre ces deux ensembles est donc que la concentration nominale est imposée dans l'ensemble canonique et $\Delta\mu$ est déterminé alors que dans l'ensemble p-GC, $\Delta\mu$ est imposé et la concentration nominale moyenne est déterminée.

Si l'équivalence des deux ensembles est garantie par le théorème de Van Hove [1] pour un système infini, cela n'est plus le cas pour des nanoparticules. L'objectif est de caractériser les grandeurs d'équilibre et d'étudier leurs évolutions en fonction de la longueur du nanofil, de la température et des paramètres énergétiques du système pour chaque ensemble thermodynamique. Nous nous attacherons également à caractériser et à comprendre les différences observées entre les deux ensembles.

Chapitre 1

MÉTHODES THÉORIQUES

1.1 Modèle énergétique

Dans le cadre de cette étude, nous utilisons une description en interactions de paire sur réseau. Nous considérons une chaîne linéaire de longueur n contenant n_A atomes A et n_B atomes B avec $n = n_A + n_B$ et dont la concentration nominale vaut $c = n_A/n$. L'énergie interne de l'alliage A_cB_{1-c} est alors donnée par l'Hamiltonien d'Ising [29] :

$$H[\{p_i^J\}] = \frac{1}{2} \sum_{I,J=A,B} \sum_{i,j \neq i} p_i^I p_j^J V_{ij}^{IJ}, \quad (1.1)$$

où V_{ij}^{IJ} est l'énergie d'interaction entre un atome de type I sur le site i et un atome de type J sur le site j ($I, J = A, B$). $\{p_i^I\}$ est l'ensemble des facteurs d'occupation des sites i ($1 < i < n$) tel que p_i^I vaut 1 si le site i est occupé par un atome de type I ($I = A, B$) et 0 sinon. $\{p_i^J\}$ permet de définir le micro-état (*i.e.* la configuration) de la chaîne. La portée des interactions est limitée aux sites premiers voisins. De plus les interactions entre deux sites i et j premiers voisins sont indépendantes des sites i et j considérés. Ainsi, $V_{ij}^{IJ} = V_{IJ}$ si les sites i et j sont premiers voisins et 0 sinon. Pour un alliage binaire A_cB_{1-c} , sans défaut ponctuel, on pose $p_i^A = 1 - p_i^B = p_i$. En prenant comme référence énergétique, l'énergie d'un nanofil pur B de longueur n , l'équation (1.1) se ramène alors à :

$$H[\{p_i\}] = (\tau - V) \left(p_1 + p_n + 2 \sum_{i=2}^{n-1} p_i \right) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} p_i p_{i+1} V, \quad (1.2)$$

avec :

- $\tau = \frac{1}{2} (V_{AA} - V_{BB})$ qui est proportionnel à la différence des énergies de cohésion des métaux purs,
- $V = \frac{1}{2} (V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB})$ qui caractérise l'énergie mise en jeu lors du processus de formation de paires homoatomiques AA et BB à partir de deux paires hétéroatomiques AB . Un alliage à tendance à l'ordre, *i.e.* qui favorise la formation de paires

hétéroatomiques, a une valeur de V positive, alors qu'une valeur négative traduit une tendance à la démixtion (*i.e.* à la formation de paires homoatomiques). Quand V est nul, l'alliage forme une solution solide idéale.

Pour connaître l'Hamiltonien d'un nanofil, il n'est pas nécessaire de connaître tous les facteurs d'occupation. La connaissance du nombre d'atomes A du nanofil ($n_A = \sum_{i=1}^n p_i$), du nombre de liaisons AB ($n_{AB} = n - \sum_{i=1}^{n-1} p_i p_{i+1}$) et du nombre d'atomes A présents en bord ($n_{Abord} = p_1 + p_n$) est suffisante. Dans l'ensemble canonique l'Hamiltonien, noté H^C , vaut :

$$H^C[n_A, n_{AB}, n_{Abord}] = (2n_A - n_{Abord})\tau - n_{AB}V. \quad (1.3)$$

Dans l'ensemble p-GC, la composition chimique de la chaîne est contrôlée par l'intermédiaire de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$. L'Hamiltonien p-GC, noté H^P , s'écrit :

$$H^P = H^C - n_A\Delta\mu. \quad (1.4)$$

On peut noter que lorsque $\tau = 0$, H^P permet également de décrire une chaîne de spins avec interactions premiers voisins sans champ magnétique extérieur [30].

Du fait de leur relative simplicité, des systèmes à une dimension ont régulièrement été utilisés comme système modèle car leur équilibre peut généralement être déterminé de manière exacte. Ainsi, la chaîne 1D a été utilisée comme premier support du modèle d'Ising [31], pour valider la "Cluster Variation Method" (CVM) [32], ou encore pour étudier les effets des conditions de bord sur les fonctions de renormalisation pour l'étude des transitions de phase [33].

Parmi les approches utilisées pour simuler l'équilibre d'un nanofil dans un formalisme d'Ising, nous distinguons les approches de type dénombrement et les approches de type champ moyen (CM).

1.2 Approches de type dénombrement

1.2.1 Principe

Les approches de type dénombrement calculent la fonction de partition du système en considérant l'ensemble des configurations qui sont accessibles au système [30, 31, 34]. Ces

approches sont exactes quel que soit le système considéré mais elles sont difficiles à utiliser pour des systèmes 2D et 3D car il faut prendre en compte toutes les configurations possibles.

Pour caractériser exhaustivement l'équilibre d'un système dans un ensemble statistique \mathcal{E} , il faut connaître la densité de configuration $\rho^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]$ qui donne la probabilité que le système dans l'ensemble statistique \mathcal{E} ait une configuration $\{p_i\}$. Pour un système et une température donnés, $\rho^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]$ est proportionnelle au poids de Boltzmann $e^{-\frac{H^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]}{k_B T}}$ associé à cette configuration. Ainsi, plus une configuration a une énergie faible (*i.e.* négative), plus elle est probable. Pour déterminer la valeur exacte de la probabilité $\rho^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]$, il faut normaliser le poids de Boltzmann de la configuration considérée par la fonction de partition $Z^{\mathcal{E}}$ du système :

$$\rho^{\mathcal{E}}[\{p_i\}] = \frac{e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]}}{Z^{\mathcal{E}}}. \quad (1.5)$$

$Z^{\mathcal{E}}$ est la somme des poids de Boltzmann de toutes les configurations possibles dans l'ensemble statistique \mathcal{E} :

$$Z^{\mathcal{E}} = \sum_{\{p_i\} \in \mathcal{E}} e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]}, \quad (1.6)$$

où la somme est réalisée sur toutes les configurations $\{p_i\}$ possibles dans l'ensemble statistique \mathcal{E} . La connaissance de la fonction de partition permet donc de déterminer la probabilité de n'importe quelle configuration (puisque l'énergie interne d'une configuration est connue quelle que soit la configuration). Mais il y a un grand nombre de configurations accessibles à un nanofil et il est très difficile d'analyser l'équilibre à partir des probabilités de chacune des configurations. Il est alors nécessaire d'étudier des grandeurs moyennes qui fournissent des informations essentielles sur l'équilibre [35].

La moyenne thermodynamique $\langle Q \rangle^{\mathcal{E}}$ d'une quantité Q dans l'ensemble statistique \mathcal{E} est donnée soit à l'aide de la densité de configuration :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{E}} = \sum_{\{p_i\} \in \mathcal{E}} Q[\{p_i\}] \rho^{\mathcal{E}}[\{p_i\}], \quad (1.7)$$

soit de manière équivalente à l'aide des fonctions de partition :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{E}} = \frac{\sum_{\{p_i\} \in \mathcal{E}} Q[\{p_i\}] e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]}}{Z^{\mathcal{E}}}, \quad (1.8)$$

où $Q[\{p_i\}]$ est la valeur de Q pour la configuration $\{p_i\}$.

Un nanofil présente des sites inéquivalents puisque les sites situés en bord n'ont qu'un seul atome voisin alors que les sites situés en cœur en ont deux. Cela va induire un phénomène de ségrégation : les sites de bord vont s'enrichir en une espèce chimique relativement aux sites de cœur. A notre connaissance ce phénomène n'a pas été étudié en détail pour une chaîne mono-atomique. Les publications considèrent soit une chaîne de longueur infinie pour laquelle il n'y a pas de ségrégation puisqu'il n'y a pas de bord [32, 33, 34, 36], soit une chaîne finie de spins avec interaction ferromagnétique pour laquelle $\tau = 0$ et pour laquelle la ségrégation n'est pas le phénomène principal [35, 37]. La grandeur pertinente pour étudier la ségrégation est le profil de concentration [38, 39, 40] qui est donné par la concentration $c_i^{\mathcal{E}} = \langle p_i \rangle^{\mathcal{E}}$ sur un site et qui vaut :

$$c_i^{\mathcal{E}} = \frac{Z_{p_i=1}^{\mathcal{E}}}{Z^{\mathcal{E}}}, \quad (1.9)$$

où $Z_{p_i=1}^{\mathcal{E}} = \sum_{\{p_j\} \in \mathcal{E}} p_i e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_j\}]}$ est la fonction de partition de l'ensemble \mathcal{E} restreinte aux configurations où le site i est occupé par un atome A .

La concentration nominale du nanofil $c^{\mathcal{E}} = \frac{\langle n_A \rangle}{n}$ est reliée au profil de concentration par la relation suivante :

$$c^{\mathcal{E}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n c_i^{\mathcal{E}}. \quad (1.10)$$

Le profil de concentration fournit des informations essentielles sur l'équilibre chimique. Mais la connaissance de ce profil est insuffisante pour caractériser exhaustivement l'équilibre. La figure 1.1 illustre le fait que deux systèmes très différents peuvent conduire au même profil de concentration. Le système 1, pour lequel seules les deux configurations parfaitement ordonnées sont possibles (et équiprobables), et le système 2, pour lequel seules les configurations pure A et pure B sont possibles (et équiprobables), ont le même profil de concentration. Bien que ces deux systèmes ont le même profil de concentration il est évident qu'ils n'auront pas les mêmes propriétés physiques puisque les interfaces jouent un rôle essentiel notamment en magnétisme ou en optique [35, 41, 23].

La connaissance du profil de concentration ne fournit pas d'information sur les corrélations locales entre les espèces chimiques entre deux sites i et j . La connaissance des concen-

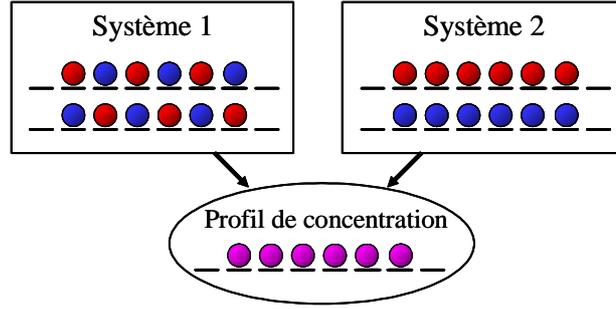


FIG. 1.1: Illustration du fait que le profil de concentration ne fournit pas une information exhaustive sur l'équilibre puisque deux systèmes différents peuvent avoir le même profil de concentration. Dorénavant, la couleur rouge (resp. bleu) sera associée à l'espèce chimique A (resp. B).

trations de paire permet de caractériser ces corrélations chimiques et ainsi de distinguer le système 1 du système 2. La concentration de la paire AA sur les sites i et j (i et j ne sont pas nécessairement premiers voisins), $c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}} = \langle p_i p_j \rangle^{\mathcal{E}}$, donne la probabilité que ces deux sites soient occupés simultanément par des atomes A . Cette concentration de paire peut être déterminée à partir des fonctions de partitions et à l'aide de la relation suivante :

$$c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}} = \frac{Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{E}}}{Z^{\mathcal{E}}}, \quad (1.11)$$

où $Z_{p_k=p_{k+1}=1}^{\mathcal{E}} = \sum_{\{p_k\} \in \mathcal{E}} p_i p_j e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_k\}]}$ est la fonction de partition de l'ensemble \mathcal{E} restreinte aux configurations pour lesquelles deux atomes A sont présents sur les sites i et j .

Les autres concentrations de paire (AB , BA et BB) peuvent être déterminées à partir de $c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}}$ et du profil de concentration à l'aide des relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{A_i B_j}^{\mathcal{E}} = c_i^{\mathcal{E}} - c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}}, \\ c_{B_i A_j}^{\mathcal{E}} = c_j^{\mathcal{E}} - c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}}, \\ c_{B_i B_j}^{\mathcal{E}} = 1 - c_i^{\mathcal{E}} - c_j^{\mathcal{E}} + c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}}. \end{array} \right. \quad (1.12)$$

La concentration moyenne d'interface XY au sein d'un nanofil est déterminée à partir du profil de concentration de paire premier voisin :

$$c_{XY}^{\mathcal{E}} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} c_{X_i Y_{i+1}}^{\mathcal{E}}. \quad (1.13)$$

Pour caractériser les corrélations, il est souvent plus judicieux d'étudier la susceptibilité ou les paramètres d'ordre qui sont une combinaison des concentrations de paire et des concentrations de site. La susceptibilité est définie de la manière suivante :

$$\chi_{ij}^{\mathcal{E}} = \frac{\langle p_i p_j \rangle^{\mathcal{E}} - \langle p_i \rangle^{\mathcal{E}} \langle p_j \rangle^{\mathcal{E}}}{k_B T} = \frac{c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}} - c_i^{\mathcal{E}} c_j^{\mathcal{E}}}{k_B T}. \quad (1.14)$$

Pour une valeur positive (resp. négative) de $\chi_{ij}^{\mathcal{E}}$, les paires homo (resp. hétéro)atomiques sont favorisées. La présence d'un atome A sur le site i favorise alors la présence d'un atome A (resp. B) sur le site j . Le paramètre d'ordre α_{ij} est également fréquemment utilisé pour son caractère adimensionnel [36, 42] :

$$\beta \alpha_{ij}^{\mathcal{E}} = \frac{\chi_{ij}^{\mathcal{E}}}{c_i^{\mathcal{E}} c_j^{\mathcal{E}}}, \quad (1.15)$$

où $\beta = 1/k_B T$.

Comme ce paramètre d'ordre est directement relié à la susceptibilité, il apporte sensiblement les mêmes informations que la susceptibilité et nous étudierons uniquement cette dernière.

Toutes les grandeurs considérées s'expriment à l'aide de fonctions de partition et ce quel que soit l'ensemble statistique considéré. Il s'agit maintenant de déterminer ces fonctions de partition pour l'ensemble canonique et pour l'ensemble p-GC.

1.2.2 Ensemble canonique

1.2.2.1 Fonction de partition

D'après la relation (1.3), l'énergie d'un nanofil de n atomes dans l'ensemble canonique ne dépend que de n_A , n_{AB} et n_{Abord} . Soit $Z_{n_{AB}, n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ la fonction de partition d'un nanofil canonique de longueur n contenant n_A atomes A , restreinte aux configurations pour lesquelles le nombre de liaisons AB vaut n_{AB} et le nombre d'atomes A présents en bord vaut n_{Abord} . Comme pour n_A , n_{AB} et n_{Abord} fixés, l'énergie interne est constante, nous avons :

$$Z_{n_{AB}, n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = g[n, n_A, n_{AB}, n_{Abord}] e^{-\beta H[n_A, n_{AB}, n_{Abord}]}, \quad (1.16)$$

où

$$g[n, n_A, n_{AB}, n_{Abord}] = \binom{2}{n_{Abord}} \binom{n_A - 1}{\frac{n_{AB} + n_{Abord}}{2} - 1} \binom{n - n_A - 1}{\frac{n_{AB} - n_{Abord}}{2}}, \quad (1.17)$$

est le nombre de manières de répartir n_A atomes A et $n_B = n - n_A$ atomes B sur n sites sachant qu'il doit y avoir n_{Abord} atomes A sur les sites de bord et n_{AB} liaisons AB . Le premier terme correspond au nombre de manières de répartir les n_{Abord} atomes A de bord parmi les 2 sites de bord. Le second (resp. troisième) terme correspond au nombre de manières de répartir les n_A (resp. n_B) atomes A (resp. B) en $\frac{n_{AB} + n_{Abord}}{2} - 1$ (resp. $\frac{n_{AB} - n_{Abord}}{2}$) groupements d'atomes A (resp. B).

Il est possible de déterminer la fonction de partition canonique à partir de $Z_{n_{AB}, n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ en considérant l'ensemble des valeurs possibles de n_{Abord} et de n_{AB} selon la relation suivante :

$$Z^{\mathcal{C}[n, n_A]} = \sum_{n_{Abord}=0}^2 \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} Z_{n_{AB}=2i+n_{Abord}, n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}, \quad (1.18)$$

avec $i_{\min} = \min[\delta_{n_{Abord}, 0}, n_B - 1, n_A]$ et $i_{\max} = \min[n_A - n_{Abord}, n_B - 1]$.

où $\delta_{i,j}$ est le symbole de Kronecker qui vaut 1 si $i = j$ et 0 autrement. La sommation ainsi réalisée permet de considérer tous les couples (n_{Abord}, n_{AB}) possibles tout en prenant bien en compte le fait que n_{AB} et n_{Abord} ont nécessairement la même parité.

1.2.2.2 Fonctions de partitions restreintes

Pour déterminer le profil de concentration, il faut déterminer $Z_{p_k=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ la fonction de partition restreinte aux configurations pour lesquelles le site k est occupé par un atome A . Commençons par déterminer le cas particulier où le site k correspond à un site de bord ($k = 1$ ou $k = n$). Dans ce cas, n_{Abord} ne peut pas être nul et cette fonction de partition contrainte s'exprime de manière similaire à la fonction de partition d'un nanofil :

$$Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = Z_{p_n=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = \sum_{n_{Abord}=1}^2 \sum_{i=i_{\min}}^{i_{\max}} \frac{1}{\binom{2}{n_{Abord}}} Z_{n_{AB}=2i+n_{Abord}, n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}, \quad (1.19)$$

avec $i_{\min} = \min[\delta_{n_{Abord}, 0}, n_B - 1]$ et $i_{\max} = \min[n_A - n_{Abord}, n_B - 1]$.

Le terme $1/\binom{2}{n_{Abord}}$ permet de prendre en compte le fait qu'en présence d'un seul atome A en bord, celui-ci ne peut être que du côté gauche (resp. droit) si la contrainte est imposée sur le premier (resp. dernier) site du nanofil.

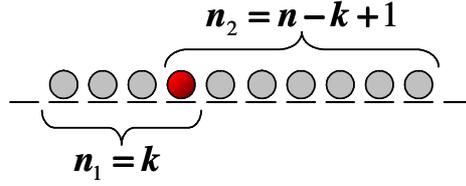


FIG. 1.2: Un nanofil de n atomes contraint par la présence d'un atome A sur le site k peut être vu comme étant constitué d'un nanofil de longueur $n_1 = k$ dont le dernier site est occupé par un atome A et d'un nanofil de longueur $n_2 = n - k + 1$ dont le premier site est occupé par un atome A .

Revenons maintenant au cas où k est quelconque. Un nanofil de longueur n dont le site k est occupé par un atome A peut être vu comme étant constitué de deux sous-nanofils (figure 1.2). Notons n_{A1} et n_{B1} (resp. n_{A2} et n_{B2}) le nombre d'atomes A et B du premier (resp. deuxième) sous-nanofil. La fonction de partition du sous-nanofil de gauche (resp. droite) vaut $Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n, n_{A1}]}$ (resp. $Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n, n_{A2}]}$). Du fait de la contrainte de composition la relation suivante doit être vérifiée : $n_{A1} + n_{A2} = n_A$ et il suffit de fixer n_{A1} pour fixer n_{B1} , n_{A2} et n_{B2} selon les relations suivantes : $n_{B1} = k - n_{A1}$, $n_{A2} = n_A - n_{A1} + 1$ et $n_{B2} = n_B - k + n_{A1}$. Comme n_{A1} peut varier entre $\max[1, k - n_{B1}]$ et $\min[k, n_A]$, $Z_{p_k=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ s'exprime selon la relation suivante :

$$Z_{p_k=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = \sum_{n_{A1}=\max[1, k-n_B]}^{\min[k, n_A]} Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n_1=k, n_{A1}]} Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n_2=n-k+1, n_{A2}=n_2-n_{A1}+1]}. \quad (1.20)$$

A noter que cette relation n'est pas valable pour $k = 1$ ou $k = n$ (il faut alors utiliser (1.19)).

De manière similaire, pour déterminer la fonction de partition restreinte aux configurations pour lesquelles les sites i et j sont occupés par des atomes A , $Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$, nous pouvons diviser le nanofil en 3 sous-nanofils. Notons n_{A1} , n_{A2} et n_{A3} le nombre d'atomes A du premier, deuxième et troisième sous-nanofils. La composition de chacun des nanofils peut varier mais comme la composition totale du nanofil est imposée, ces compositions doivent vérifier la relation suivante $n_{A1} + n_{A2} + n_{A3} = n_A + 2$ (le terme $+2$ provient du fait que les atomes A contraints sont comptés deux fois). L'expression suivante de la fonction de partition restreinte du nanofil permet de prendre en compte l'ensemble des répartitions possibles des n_A

atomes A parmi les 3 sous-nanofils :

$$Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \sum_{n_{A1}=i_1}^{i_2} \sum_{n_{A2}=i_3}^{i_4} Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n_1=i,n_{A1}]} Z_{p_1=p_2=1}^{\mathcal{C}[n_2=j-i+1,n_{A2}]} Z_{p_1=1}^{\mathcal{C}[n_3=n-j+1,n_{A3}=n_A-n_{A1}-n_{A2}+2]}, \quad (1.21)$$

avec $i_1 = \max[1, i - n_B]$, $i_2 = \min[i, n_A - 1]$, $i_3 = \max[2, j + 1 - n_B - n_{A1}]$ et

$i_4 = \min[j - i + 1, n_A - n_{A1} + 1]$. $Z_{p_1=p_n=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]}$ représente la fonction de partition de composition n_A d'un nanofil de longueur n dont les deux bords sont occupés par des atomes A et vaut :

$$Z_{p_1=p_n=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \sum_{i=\min[0,n_B-1]}^{\min[n_A-2,n_B-1]} Z_{n_{AB}=2(i+1),n_{Abord}=2}^{\mathcal{C}[n,n_A]}. \quad (1.22)$$

1.2.2.3 Différence de potentiel chimique

Un des objectifs de cette thèse est d'étudier l'influence du choix de l'ensemble statistique sur l'équilibre de systèmes finis. Il faut donc avoir une référence commune. Il est possible de comparer les ensembles canonique et p-GC pour une même concentration nominale. Dans ce cas la valeur de $\Delta\mu$ de l'ensemble p-GC est choisie telle que la concentration moyenne d'équilibre soit égale à la concentration nominale imposée dans l'ensemble canonique. Il est également possible de comparer les isothermes des deux ensembles en fonction de $\Delta\mu$. Cela nécessite de déterminer la différence de potentiel chimique dans l'ensemble canonique. $\Delta\mu^{\mathcal{C}}$ est la dérivée de l'énergie libre en fonction de la concentration nominale : $\Delta\mu^{\mathcal{C}} = \frac{1}{n} \frac{\partial F^{\mathcal{C}}}{\partial c}$ où $F^{\mathcal{C}} = -k_B T \ln Z^{\mathcal{C}}$ est l'énergie libre de la chaîne dans l'ensemble canonique. La concentration du nanofil ne peut prendre que des valeurs discrètes car le nombre d'atomes A de la chaîne est un entier. Pour calculer la différence de potentiel chimique il est alors nécessaire de considérer une dérivée discrète :

$$\Delta\mu^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \frac{1}{2} (F^{\mathcal{C}[n,n_A+1]} - F^{\mathcal{C}[n,n_A-1]}). \quad (1.23)$$

1.2.3 Ensemble p-GC

1.2.3.1 Fonction de partition

Dans l'ensemble p-GC, la sommation sur les facteurs d'occupation peut se faire de manière indépendante pour chacun des facteurs d'occupation et la relation (1.6) devient :

$$Z^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{p_n=0}^1 \sum_{p_{n-1}=0}^1 \dots \sum_{p_1=0}^1 e^{-\beta H^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}[\{p_i\}]}. \quad (1.24)$$

Lorsqu'Ising a introduit le modèle qui porte son nom [31], il l'a appliqué au cas d'une chaîne infinie de spins avec des interactions ferromagnétiques aux premiers voisins et a simplifié l'expression (1.24). Quelques années plus tard, Kramers et Wannier ont obtenu le même résultat à l'aide d'une méthode de récursion [30]. Nous utilisons la même démarche (annexe A) en prenant en compte le paramètre τ pour exprimer $Z^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$:

$$Z^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \frac{S_0}{2} (\lambda_1^{n-1} + \lambda_2^{n-1}) + \frac{\Delta_0}{2\sqrt{\Delta_1}} (\lambda_1^{n-1} - \lambda_2^{n-1}), \quad (1.25)$$

où $S_i = e^{\beta(-i\tau+\Delta\mu)} + 1$ représente la fonction de partition d'un site ayant i atomes voisins dans le cas $V = 0$, où le terme $\Delta_i = 4e^{\beta((i+1)(V-\tau)+\Delta\mu)} + (e^{\beta(-2i\tau+\Delta\mu)} - 1)(e^{\beta(-2\tau+\Delta\mu)} - 1)$ permet de prendre en compte la nature chimique des atomes voisins et où $\lambda_1 = \frac{S_2 + \sqrt{\Delta_1}}{2}$, $\lambda_2 = \frac{S_2 - \sqrt{\Delta_1}}{2}$ sont les valeurs propres de la matrice de transfert de la relation (A.2).

1.2.3.2 Fonction de partition restreinte

Déterminons maintenant $Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$. Un nanofil de longueur n dont le site k est contraint par la présence d'un atome A peut être construit à partir d'un nanofil de longueur $n_1 = k$ dont le dernier site est occupé par un atome A et d'un nanofil de longueur $n_2 = n - k + 1$ dont le premier site est un atome A (figure 1.2). Quels que soient les facteurs d'occupation des sites $i \neq k$, l'Hamiltonien du nanofil de longueur n s'exprime en fonction de l'Hamiltonien des deux sous-nanofils : $H_{p_k=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = H_{p_{n_1}=1}^{\mathcal{P}[n_1,\Delta\mu]} + H_{p_1=1}^{\mathcal{P}[n_2,\Delta\mu]} + \Delta\mu$. Le terme $+\Delta\mu$ permet de prendre en compte le fait que l'atome contraint ne doit être pris en compte qu'une seule fois. Comme les facteurs d'occupation du sous-nanofil de longueur n_1 sont indépendants des

facteurs d'occupation du sous-nanofil de longueur n_2 , la fonction de partition du nanofil s'exprime à partir des fonctions de partition contraintes des sous-nanofils :

$$Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[k,\Delta\mu]} Z_{p_1=1}^{\mathcal{P}[n-k+1,\Delta\mu]} e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} = Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[k,\Delta\mu]} Z_{p_{n-k+1}=1}^{\mathcal{P}[n-k+1,\Delta\mu]} e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}}. \quad (1.26)$$

$Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[k,\Delta\mu]}$ et $Z_{p_{n-k+1}=1}^{\mathcal{P}[n-k+1,\Delta\mu]}$ peuvent être exprimés à l'aide de la relation (A.4 de l'annexe A). (1.26) devient alors :

$$Z_{p_k=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = e^{-\frac{\Delta\mu}{kT}} \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} P \Lambda^{k-1} P^{-1} \begin{pmatrix} e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} \\ 1 \end{pmatrix} \right) \left(\begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} P \Lambda^{n-k} P^{-1} \begin{pmatrix} e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} \\ 1 \end{pmatrix} \right) \quad (1.27)$$

où Λ représente la matrice diagonale des valeurs propres (annexe A) et P la matrice de passage permettant de diagonaliser la matrice de transfert de la relation (A.2), définie par la relation (A.6).

D'après la relation (1.11), pour déterminer les concentrations de paire $c_{A_i A_j}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$, il faut déterminer la fonction de partition $Z_{p_k=p_{k+1}=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ de l'ensemble p-GC restreinte aux configurations pour lesquelles les sites i et j sont occupés par des atomes A . De manière similaire au calcul précédent, il est possible de diviser le nanofil en 3 sous-nanofils. Les fonctions de partition de chacune des sous-chaînes sont indépendantes les unes des autres et la fonction de partition du nanofil de longueur n est proportionnelle au produit des fonctions de partition de chacune des sous-chaînes :

$$Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = Z_{p_1=1}^{\mathcal{P}[n_1=i,\Delta\mu]} Z_{p_1=p_{n_2}=1}^{\mathcal{P}[n_2=j-i+1,\Delta\mu]} Z_{p_1=1}^{\mathcal{P}[n_3=n-j+1,\Delta\mu]} e^{-2\beta\Delta\mu}, \quad (1.28)$$

où le terme $e^{-2\beta\Delta\mu}$ permet de ne pas prendre en compte 2 fois les atomes A contraints. $Z_{p_1=p_n=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ est la fonction de partition d'un nanofil de longueur n dont les deux bords sont occupés par des atomes A et vaut :

$$Z_{p_1=p_n=1}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} P \Lambda^{n-1} P^{-1} \begin{pmatrix} e^{\frac{\Delta\mu}{kT}} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

1.2.3.3 Distribution en concentration

Dans l'ensemble p-GC, la concentration est libre de fluctuer. Les fluctuations en concentration sont caractérisées par la distribution en concentration (DEC) définie par la probabilité $\rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ qu'un nanofil de n atomes contienne n_A atomes A . Cette DEC est déterminée à partir des fonctions de partitions $Z_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ d'une chaîne restreinte aux configurations de composition n_A :

$$\rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \frac{Z_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}}{Z^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}}. \quad (1.30)$$

L'ensemble des configurations accessibles à une chaîne de composition n_A fixée dans l'ensemble p-GC correspond exactement à l'ensemble des configurations accessibles à une chaîne dans l'ensemble canonique de composition n_A . La fonction de partition contrainte $Z_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ peut être exprimée à l'aide de la fonction de partition canonique correspondant et en prenant en compte la différence entre l'Hamiltonien canonique et l'Hamiltonien p-GC :

$$Z_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = e^{\beta n_A \Delta\mu} Z^{\mathcal{C}[n,n_A]}. \quad (1.31)$$

Notons que la fonction de partition p-GC peut être obtenue à partir des fonctions de partitions canoniques à l'aide de la relation suivante :

$$Z^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{n_A} Z_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{n_A} e^{\beta n_A \Delta\mu} Z^{\mathcal{C}[n,n_A]}, \quad (1.32)$$

puisque l'ensemble p-GC pour une valeur donnée de $\Delta\mu$ est une moyenne pondérée de sous-ensembles canoniques de différentes compositions.

A l'aide de (1.8) et de (1.30), il est possible d'exprimer une grandeur d'équilibre $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ de l'ensemble p-GC en fonction de cette même grandeur d'équilibre $\langle Q \rangle^{\mathcal{C}[n,n_A]}$ dans l'ensemble canonique par l'intermédiaire de la DEC :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{n_A=0}^n \rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} \langle Q \rangle^{\mathcal{C}[n,n_A]} \quad (1.33)$$

Nous appliquerons notamment cette relation pour relier le profil de concentration p-GC au profil de concentration canonique :

$$c_p^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{n_A=0}^n \rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} c_p^{\mathcal{C}[n,n_A]}. \quad (1.34)$$

La concentration moyenne d'un nanofil dans l'ensemble p-GC est obtenue soit à partir du profil de concentration p-GC (1.9) et l'aide de la relation (1.10) soit à partir de la DEC :

$$c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]} = \sum_{n_A=0}^n \frac{n_A}{n} \rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}. \quad (1.35)$$

Les formules (1.31-1.34) fournissent une relation de passage exacte entre l'ensemble canonique et l'ensemble p-GC et constituent un outil efficace pour étudier l'influence de l'ensemble statistique sur l'équilibre. Il est important de noter que la relation (1.33) n'est pas valable pour une grandeur telle que la susceptibilité puisque celle-ci est une combinaison de grandeurs moyennes et n'est pas définie pour une seule configuration mais pour un ensemble de configurations.

D'après (1.34), la DEC est la clef de passage de l'ensemble canonique à l'ensemble p-GC. Il peut être intéressant d'étudier la variance de la DEC qui caractérise l'étalement de celle-ci et donc l'importance des fluctuations. La variance σ^2 peut se calculer de manière équivalente par [29] :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \frac{\partial c^{\mathcal{P}}}{\partial (\beta \Delta \mu)}, \quad (1.36)$$

ou à l'aide de la DEC par :

$$\sigma^2 = \sum_{n_A=0}^n \left(\frac{n_A}{n} - c^{\mathcal{P}} \right)^2 \rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}. \quad (1.37)$$

La relation (1.36) montre qu'à la limite thermodynamique, c'est à dire lorsque $n \rightarrow \infty$, la variance tend vers 0 (sauf s'il y a une transition de phase puisque $\frac{\partial c^{\mathcal{P}}}{\partial (\beta \Delta \mu)}$ diverge). La distribution en concentration est alors un pic de Dirac et les deux ensembles thermodynamiques sont équivalents [1].

L'ensemble canonique et l'ensemble p-GC ne sont pas équivalents pour un nanofil : pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, l'ensemble p-GC est une moyenne pondérée de sous-ensembles canoniques de différentes compositions (1.32). Rappelons que dans l'ensemble canonique on considère un nanofil isolé sans échange avec l'extérieur alors que dans l'ensemble p-GC le nanofil est en équilibre avec un réservoir. Que se passe-t-il si nous considérons maintenant un ensemble d'objets ? Lorsqu'un ensemble de nanofils est en équilibre avec un réservoir (i.e. dans l'ensemble p-GC), chaque nanofil peut être considéré indépendamment des autres nanofils de sorte que l'équilibre est équivalent à l'équilibre d'un nanofil dans l'ensemble p-GC. Considérons maintenant un ensemble de nanofils de taille n dans l'ensemble canonique. La composition de cet ensemble de nanofils est fixée sans que la composition de chacun des nanofils soit directement imposée. Si ces nanofils sont suffisamment nombreux et s'ils peuvent échanger des atomes les uns avec les autres, ils jouent alors office de réservoir les uns pour les autres et l'équilibre du système est équivalent à l'équilibre d'un nanofil dans l'ensemble p-GC. Ces considérations qui nous seront utiles dans la suite sont synthétisées dans la figure (1.3).

	1 nanofil	Ensemble de nanofils de taille n
Cano		
p-GC		

FIG. 1.3

1.2.4 Cas particulier : alliage formant une solution solide idéale

L'énergie interne (1.2) d'un nanofil dépend des deux paramètres énergétiques (τ, V) qui gouvernent les principales tendances du système [29, 39, 43]. Il est intéressant d'étudier séparément les effets qui sont dus à V et à τ . Plusieurs études ayant été consacrées à une chaîne de spins avec interactions premiers voisins (ce qui correspond au cas $\tau = 0$) [30, 33, 35], nous nous proposons d'étudier en détail le cas d'un alliage formant une solution solide idéale ($V = 0$). D'après (1.3), pour une composition donnée, l'Hamiltonien d'une chaîne bimétallique ne dépend que du nombre d'atomes A sur les sites de bord. En conséquence, tous les sites de cœur sont équivalents. Le système est alors un système à deux types d'objet : 2 sites de bord et $(n - 2)$ sites de cœur. Les équations d'équilibre présentées précédemment se simplifient.

1.2.4.1 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, la fonction de partition pour une chaîne de n atomes contenant n_A atomes A s'écrit :

$$Z^{\mathcal{C}[n, n_A]} = \sum_{n_{Abord}=0}^2 Z_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}, \quad (1.38)$$

où $Z_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ est la fonction de partition canonique restreinte aux configurations ayant n_{Abord} atomes A en bord. $Z_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ doit donc prendre en compte l'ensemble des $N_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ configurations possibles ayant n_{Abord} atomes A en bord. Comme toutes ces configurations ont le même Hamiltonien :

$$Z_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = N_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]} e^{-\beta H[n_A, n_{Abord}]}, \quad (1.39)$$

avec

$$N_{n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n, n_A]} = \binom{2}{n_{Abord}} \binom{n-2}{n_A - n_{Abord}}. \quad (1.40)$$

De manière similaire, la fonction de partition $Z_{p_i=1}^{\mathcal{C}[n, n_A]}$ de l'ensemble canonique restreinte par la présence d'un atome A sur le site i s'exprime comme une somme de fonctions de partition restreintes :

$$Z_{p_i=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \sum_{n_{Abord}=\delta_{Z_i,1}}^2 Z_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]}, \quad (1.41)$$

où $Z_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]}$ est la fonction de partition de l'ensemble canonique dont le nombre n_{Abord} d'atomes A en bord est contraint et dont le site i est occupé par un atome A :

$$Z_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = N_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]} e^{-\beta H[n_A,n_{Abord}]}, \quad (1.42)$$

où $N_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]}$ est le nombre de configurations correspondant à $Z_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]}$:

$$N_{p_i=1,n_{Abord}}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \binom{z_i}{n_{Abord}} \binom{n-1-z_i}{n_A+1-z_i-n_{Abord}} \quad (1.43)$$

où la coordinence du site z_i vaut 1 si i correspond à un site de bord et deux si i correspond à un site de cœur.

Les équations (1.9) et (1.38-1.43) permettent d'obtenir les isothermes de ségrégation en fonction de la concentration nominale c :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{bord}^{\mathcal{C}} = c e^{\beta\tau} \frac{n(1-c+c e^{\beta\tau}) - e^{\beta\tau}}{n(1-c+c e^{\beta\tau})^2 - (1-c+c e^{2\beta\tau})}, \\ c_{cœur}^{\mathcal{C}} = \frac{c}{n-2} \left(n - 2e^{\beta\tau} \frac{n(1-c+c e^{\beta\tau}) - e^{\beta\tau}}{n(1-c+c e^{\beta\tau})^2 - (1-c+c e^{2\beta\tau})} \right). \end{array} \right. \quad (1.44)$$

Les équations (1.44) vérifient bien la relation (1.10) qui relie la concentration nominale au profil de concentration.

La détermination des concentrations de paire, repose sur celle de $Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{C}}$ qui est obtenue de la même manière que pour obtenir $Z_{p_i=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]}$ (1.41) :

$$Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{C}[n,n_A]} = \sum_{n_{Abord}=4-z_i-z_j}^2 (1 + \delta_{n_{Abord},1} \delta_{z_i,2} \delta_{z_j,2}) \binom{n-z_i-z_j}{n_A+2-z_i-z_j-n_{Abord}} e^{-\beta H[n_A,n_{Abord}]}. \quad (1.45)$$

Les concentrations de la paire AA sur les sites i et j , notées $c_{bb}^{\mathcal{C}}$ lorsque i et j sont des sites de bord, $c_{bc}^{\mathcal{C}}$ lorsque i est un site de bord et j un site de cœur, $c_{cc}^{\mathcal{C}}$ lorsque i et j sont

des sites de coeur, s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{bb}^{\mathcal{C}} = \frac{n_A(n_A-1)e^{2\beta\tau}}{n_B(n_B-1)+2n_A n_B e^{\beta\tau}+n_A(n_A-1)e^{2\beta\tau}}, \\ c_{bc}^{\mathcal{C}} = \frac{n_A(n_A-1)}{n-2} \frac{n_B e^{\beta\tau}+(n_A-2)e^{2\beta\tau}}{n_B(n_B-1)+2n_A n_B e^{\beta\tau}+n_A(n_A-1)e^{2\beta\tau}}, \\ c_{cc}^{\mathcal{C}} = \frac{n_A(n_A-1)}{(n-2)(n-3)} \frac{n_B(n_B-1)+2(n_A-2)n_B e^{\beta\tau}+(n_A-2)(n_A-3)e^{2\beta\tau}}{n_B(n_B-1)+2n_A n_B e^{\beta\tau}+n_A(n_A-1)e^{2\beta\tau}}. \end{array} \right. \quad (1.46)$$

L'introduction des concentrations de site et des concentrations de paire dans la relation (1.14) permet de calculer les susceptibilités.

La différence de potentiel chimique dans l'ensemble canonique déterminée à l'aide de (1.23) et (1.38) s'écrit :

$$\begin{aligned} \beta\Delta\mu^{\mathcal{C}[n,n_A]} &= 2\beta\tau + \frac{1}{2} \ln \left[\frac{n_A(n_A+1)}{n_B(n_B+1)} \right] \\ &+ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{n_B(n_B+1) + e^{\beta\tau}(n_A-1)(2(n_B+1) + (n_A-2)e^{\beta\tau})}{(n_B-1)(n_B-2) + e^{\beta\tau}(n_A+1)(2(n_B-1) + n_A e^{\beta\tau})} \right]. \end{aligned} \quad (1.47)$$

1.2.4.2 Ensemble pseudo grand-canonique

Les équations obtenues précédemment (§ 1.2.3) peuvent être directement simplifiées dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale. Mais il est également possible d'obtenir les mêmes résultats à l'aide d'une approche légèrement différente qui s'appuie sur le fait que dans l'ensemble p-GC lorsque $V = 0$, les corrélations d'occupation entre les sites du nanofil sont nulles. La contribution $H_i^{\mathcal{P}}[p_i] = z_i p_i (\tau - \Delta\mu)$ d'un site i du nanofil (ayant z_i voisins) sur $H^{\mathcal{P}}[\{p_i\}]$ (1.4) est indépendante des autres sites du nanofil et $H^{\mathcal{P}}[\{p_i\}] = \sum_i H_i^{\mathcal{P}}[p_i]$. La sommation $\sum_{\{p_i\} \in \mathcal{E}}$ de (1.6) sur l'ensemble des configurations possibles peut donc être réalisée indépendamment pour chacun des sites :

$$\sum_{\{p_i\} \in \mathcal{E}} e^{-\beta H^{\mathcal{E}}[\{p_i\}]} = \sum_{p_1=0}^1 e^{-\beta H_1^{\mathcal{E}}[p_1]} \sum_{p_2=0}^1 e^{-\beta H_2^{\mathcal{E}}[p_2]} \dots \sum_{p_n=0}^1 e^{-\beta H_n^{\mathcal{E}}[p_n]}. \quad (1.48)$$

La fonction de partition $Z^{\mathcal{P}}$ de l'ensemble p-GC s'exprime alors comme le produit des fonctions de partition $Z_i^{\mathcal{P}}$ de chacun des sites : $Z^{\mathcal{P}} = \prod_{i=1}^n Z_i^{\mathcal{P}}$ où $Z_i^{\mathcal{P}} = 1 + e^{\beta(\Delta\mu - z_i\tau)}$:

$$Z^{\mathcal{P}} = (1 + e^{\beta(\Delta\mu - \tau)})^2 (1 + e^{\beta(\Delta\mu - 2\tau)})^{n-2}. \quad (1.49)$$

De même, la fonction de partition contrainte $Z_{p_j=1}^{\mathcal{P}}$ par la présence d'un atome A sur le site j correspond au produit des fonctions de partition de chacun des sites $i \neq j$ et du poids de Boltzmann du site j occupé par un atome A : $Z_{p_j=1}^{\mathcal{P}} = e^{\beta(\Delta\mu - z_j\tau)} \prod_{i \neq j} Z_i^{\mathcal{P}}$. $Z_{p_j=1}^{\mathcal{P}}$ ne dépend que du nombre z_j d'atomes voisins du site j . Lorsque j correspond à un site de bord (*i.e.* $j = 1$ ou n) (resp. cœur (*i.e.* $j = 2, \dots, n-1$)) $Z_{p_j=1}^{\mathcal{P}} = Z_{bord}^{\mathcal{P}}$ (resp. $Z_{p_j=1}^{\mathcal{P}} = Z_{coeur}^{\mathcal{P}}$). A l'aide de (1.49), $Z_{bord}^{\mathcal{P}}$ et $Z_{coeur}^{\mathcal{P}}$ peuvent être exprimés à l'aide de la fonction de partition du nanofil :

$$\begin{cases} Z_{bord}^{\mathcal{P}} = \frac{e^{\beta(\Delta\mu - \tau)}}{1 + e^{\beta(\Delta\mu - \tau)}} Z^{\mathcal{P}}, \\ Z_{coeur}^{\mathcal{P}} = \frac{e^{\beta(\Delta\mu - 2\tau)}}{1 + e^{\beta(\Delta\mu - 2\tau)}} Z^{\mathcal{P}}. \end{cases} \quad (1.50)$$

Les équations (1.9), (1.49) et (1.50) permettent d'obtenir les concentrations des sites de bord et des sites de cœur :

$$\begin{cases} c_{bord}^{\mathcal{P}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\tau - \Delta\mu)}}, \\ c_{coeur}^{\mathcal{P}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(2\tau - \Delta\mu)}}. \end{cases} \quad (1.51)$$

La concentration nominale d'équilibre $c^{\mathcal{P}}$ qui correspond à la moyenne des concentrations est alors calculée à l'aide de la relation (1.10) :

$$c^{\mathcal{P}} = \frac{1}{n} \left(\frac{2}{1 + e^{\beta(\tau - \Delta\mu)}} + \frac{n-2}{1 + e^{\beta(2\tau - \Delta\mu)}} \right). \quad (1.52)$$

Comme la relation (1.52) est bijective, fixer $\Delta\mu$ est équivalent à fixer la concentration moyenne $c^{\mathcal{P}}$. En utilisant (1.52) et (1.51), il est également possible d'exprimer $c_{bord}^{\mathcal{P}}$ et $c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ non plus en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ mais en fonction de la concentration nominale $c^{\mathcal{P}}$:

$$\begin{cases} c_{bord}^{\mathcal{P}} = \frac{-(n-2)+n c^{\mathcal{P}}(1-e^{\beta\tau})-2e^{\beta\tau}+\sqrt{8e^{\beta\tau}(n-2)+(-(n-2)+n c^{\mathcal{P}}(1-e^{\beta\tau})+2e^{\beta\tau})^2}}{4(1-e^{\beta\tau})}, \\ c_{coeur}^{\mathcal{P}} = \frac{(n-2)+n c^{\mathcal{P}}(1-e^{\beta\tau})+2e^{\beta\tau}+\sqrt{8e^{\beta\tau}(n-2)+(-(n-2)+n c^{\mathcal{P}}(1-e^{\beta\tau})+2e^{\beta\tau})^2}}{2(1-e^{\beta\tau})(n-2)}. \end{cases} \quad (1.53)$$

Il est intéressant de noter que pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, les concentrations de bord et de cœur ne dépendent pas de la longueur n du nanofil. En revanche, comme la proportion des sites de cœur dépend de la longueur de la chaîne, la concentration nominale dépend bien de la longueur de la chaîne. En conséquence, les concentrations de bord et de cœur dépendent de la concentration nominale et de la longueur de la chaîne.

Comme il n'y a pas de corrélations locales entre les espèces chimiques dans l'ensemble p-GC (cas $V = 0$), la concentration de paire AA s'exprime comme le produit des concentrations de A sur le site i et sur le site j :

$$c_{A_i A_j}^{\mathcal{P}} = c_i^{\mathcal{P}} c_j^{\mathcal{P}}. \quad (1.54)$$

D'après la relation (1.14), la susceptibilité est nulle quels que soient les sites i et j considérés (si $i \neq j$) et nous retrouvons bien le fait qu'il n'y a pas de corrélation chimique entre les différents sites d'une chaîne. L'ensemble $\{p_p\}$ des facteurs d'occupations des sites p est décrit par un ensemble de variables aléatoires de Bernoulli indépendantes ayant comme espérance respective $c_p^{\mathcal{P}}$ et comme variance $c_p^{\mathcal{P}} (1 - c_p^{\mathcal{P}})$. Le nombre total d'atomes A de la chaîne n_A étant la somme des facteurs d'occupation, la variance de la composition $\sigma_{n_A}^2$ est la somme des variances de chacun des sites : $\sigma_{n_A}^2 = \sum_p c_p^{\mathcal{P}} (1 - c_p^{\mathcal{P}}) = 2c_{bord}^{\mathcal{P}} (1 - c_{bord}^{\mathcal{P}}) + (n - 2) c_{cœur}^{\mathcal{P}} (1 - c_{cœur}^{\mathcal{P}})$. La variance de la DEC étant une variance en concentration et non une variance en composition, $\sigma^2 = \frac{1}{n^2} \sigma_{n_A}^2$. La variance de la DEC s'exprime donc en fonction du profil de concentration à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n^2} (2c_{bord}^{\mathcal{P}} (1 - c_{bord}^{\mathcal{P}}) + (n - 2) c_{cœur}^{\mathcal{P}} (1 - c_{cœur}^{\mathcal{P}})). \quad (1.55)$$

A l'aide de (1.51), l'expression analytique de σ^2 en fonction de la différence de potentiel chimique est :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n^2} \left(\frac{2e^{\beta(\tau - \Delta\mu)}}{(1 + e^{\beta(\tau - \Delta\mu)})^2} + \frac{(n - 2) e^{\beta(2\tau - \Delta\mu)}}{(1 + e^{\beta(2\tau - \Delta\mu)})^2} \right). \quad (1.56)$$

Cette expression est bien compatible avec l'expression (1.37).

1.3 Approches de type Champ Moyen

Si pour un système simple comme un nanofil sur réseau rigide l'équilibre peut être déterminé de manière exacte, cela est rarement le cas pour des systèmes plus complexes tels que des agrégats 2D ou 3D. Les méthodes de type champ moyen (CM) sont alors des moyens efficaces de caractériser l'équilibre de manière approchée [40, 44, 45]. Nous allons donc présenter ces méthodes appliquées à l'ensemble p-GC puis nous expliquerons pourquoi elles ne permettent pas de simuler proprement l'ensemble canonique.

Les formalismes de type champ moyen consistent à déterminer une fonctionnelle permettant d'exprimer l'énergie libre du nanofil en fonction de paramètres d'ordre. L'équilibre est ensuite déterminé en minimisant cette fonctionnelle en fonction des paramètres d'ordre.

1.3.1 Approximation de Bragg-Williams (ensemble p-GC)

Dans l'approximation de Bragg-Williams, la fonctionnelle de l'énergie libre est déterminée en fonction du profil de concentration :

$$F [\{c_p\}] = \langle H \rangle [\{c_p\}] - TS [\{c_p\}], \quad (1.57)$$

où $\langle H \rangle [\{c_p\}]$ est l'énergie interne moyenne associée au profil de concentration, T est la température, $S [\{c_p\}]$ est l'entropie de configuration.

1.3.1.1 Énergie interne moyenne

Pour déterminer $\langle H \rangle [\{c_p\}]$, l'approximation de champ moyen à un site ou de Bragg-Williams est utilisée. Cette approximation consiste à négliger les corrélations entre les sites premiers voisins, autrement dit à négliger l'ordre à courte distance. Chaque site est alors considéré comme étant entouré d'un milieu moyen et les facteurs d'occupation moyens des sites i et j sont découplés :

$$\langle p_i p_j \rangle = \langle p_i \rangle \langle p_j \rangle. \quad (1.58)$$

L'énergie interne dans l'ensemble p-GC est obtenue en évaluant la moyenne de l'Hamiltonien :

$$\langle H \rangle = (\tau - V) \left(\langle p_1 \rangle + \langle p_n \rangle + 2 \sum_{i=2}^{n-1} \langle p_i \rangle \right) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \langle p_i \rangle \langle p_{i+1} \rangle V - \Delta\mu \sum_{i=1}^n \langle p_i \rangle, \quad (1.59)$$

En notant que $\langle p_p \rangle = c_p$, l'énergie interne s'écrit :

$$\langle H \rangle = (\tau - V) \left(c_1 + c_n + 2 \sum_{p=2}^{n-1} c_p \right) + 2 \sum_{p=1}^{n-1} c_p c_{p+1} V - \Delta\mu \sum_{p=1}^n c_p. \quad (1.60)$$

1.3.1.2 Entropie CM

Pour déterminer la fonctionnelle de l'entropie, nous considérons M nanofils de longueur n . Cet ensemble de M nanofils vérifie le profil de concentration $\{c_p\}$. Cela veut dire que quel que soit p , sur l'ensemble des $p^{\text{ième}}$ sites du système, il y a $c_p \times M$ atomes A et $(1 - c_p) \times M$ atomes B (voir figure 1.4).

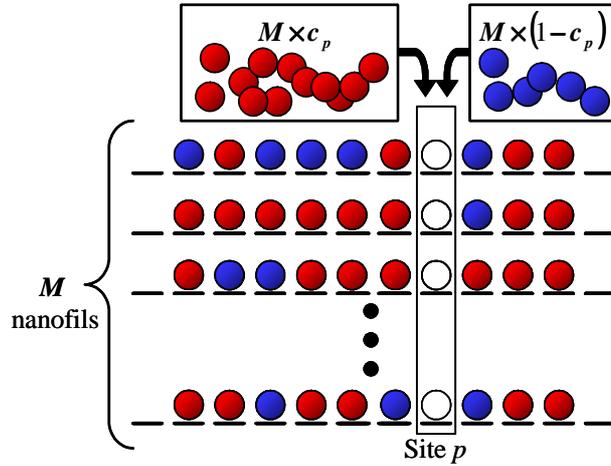


FIG. 1.4: M nanofils sont occupés par des atomes A et des atomes B de sorte que le nombre d'atomes A (resp. B) sur l'ensemble des $p^{\text{ièmes}}$ sites vaut $M \times c_p$ (resp. $M \times (1 - c_p)$)

Le nombre de configurations pour répartir les atomes sur un site p vaut $\Omega_p = \binom{M}{c_p \times M}$. Le nombre total de combinaisons pour répartir tous les atomes sur l'ensemble des M chaînes tout en respectant le profil de concentration vaut : $\Omega = \prod_p \Omega_p = \prod_p \binom{M}{c_p \times M}$. L'entropie associée à l'état $\{c_p\}$ vaut alors $S_M = -k_B \ln \Omega$. Les M nanofils étant équivalents, l'entropie d'un nanofil est calculée à partir de l'entropie de ce système $S = \frac{S_M}{M}$. En faisant tendre M vers l'infini et en utilisant la formule de Stirling $\ln X! = X \ln X - X$ (exacte lorsque X tend vers l'infini), l'expression de l'entropie peut être simplifiée pour obtenir l'expression classique de l'entropie régulière [40] :

$$S = -k_B \sum_p (c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln (1 - c_p)). \quad (1.61)$$

1.3.1.3 Minimisation de la fonctionnelle énergie libre

La fonctionnelle de l'énergie libre est déterminée à l'aide de (1.57), (1.60) et (1.61). Les isothermes de ségrégation sont obtenues par minimisation de l'énergie libre du système $\left(\frac{\partial F}{\partial c_p}\right)_{c_q(q \neq p)} = 0, \forall p$ [38] :

$$\frac{c_p^{\mathcal{P}}}{1 - c_p^{\mathcal{P}}} = \exp \left[-\beta (\Delta H_p^{perm} - \Delta \mu) \right], \quad (1.62)$$

où ΔH_p^{perm} est l'énergie de permutation d'un atome B par un atome A sur le site p :

$$\Delta H_p^{perm} = z_p (\tau - V) + 2V \sum_{q=\{p-1, p+1\}} c_q, \quad (1.63)$$

La résolution de (1.62) pour tout p permet de déterminer le profil de concentration d'équilibre. La concentration nominale d'équilibre est alors déterminée à l'aide de la relation (1.10).

L'étude d'une chaîne semi-infinie permet de mettre en évidence les forces motrices de la ségrégation en éliminant les difficultés liées à la taille du système. Pour une chaîne semi-infinie, les sites de volume situés suffisamment loin du bord sont homogènes et leur concentration vaut $c^{\mathcal{P}}$. La concentration d'un site p s'exprime alors en fonction de $c^{\mathcal{P}}$ à l'aide de la relation suivante :

$$\frac{c_p^{\mathcal{P}}}{1 - c_p^{\mathcal{P}}} = \frac{c^{\mathcal{P}}}{1 - c^{\mathcal{P}}} \exp \left[-\beta \Delta H_p^{seg} \right], \quad (1.64)$$

où l'enthalpie de ségrégation ΔH_p^{seg} correspond à la variation d'enthalpie lors de l'échange d'un atome B sur le site p avec un atome A de volume d'un fil semi-infini, égale à $\Delta H_p^{seg} = \Delta H_p^{perm} - \Delta H_{vol}^{perm}$, avec $\Delta H_{vol}^{perm} = z(\tau - V) + 2zVc^{\mathcal{P}}$ (où $z = 2$ est le nombre de coordination d'un atome volumique), s'écrit :

$$\Delta H_p^{seg} = -\Delta z_p (\tau - V) + 2V \left(\sum_{q=\{p-1, p+1\}} c_q - zc^{\mathcal{P}} \right),$$

où $\Delta z_p = z - z_p$ est le nombre de liaisons coupées du site p qui vaut 1 si p correspond au site de bord et 0 autrement.

Cette équation permet d'analyser les forces motrices de ségrégation en isolant l'effet de τ de l'effet de V :

- Le terme proportionnel à τ a pour effet de faire ségréger l'élément de plus faible énergie de surface (ou de plus faible énergie de cohésion), quelle que soit la concentration volumique. La force motrice de ségrégation dans la limite infiniment diluée en A ($\lim_{c_q \rightarrow 0, \forall q} \Delta H_p^{seg}$), étant d'autant plus forte (*i.e.* négative) que τ est positif. Dans le cas d'un nanofil, seuls les sites de bord qui ont une liaison coupée, diffèrent des autres sites d'un point de vue cristallographique. Ce sont donc les seuls sites qui ont une enthalpie de ségrégation non nulle dans la limite infiniment diluée.
- Le terme proportionnel à V , souvent appelé effet d'alliage tend à faire ségréger l'élément minoritaire pour un alliage à tendance à la démixtion considéré ici ($V < 0$), alors qu'il conduit à la ségrégation de l'élément majoritaire pour les alliages à tendance à l'ordre ($V > 0$).

1.3.1.4 Principaux résultats

L'équilibre d'un nanofil dans un formalisme CM a été étudié en détail dans la thèse de F. Lequien [40]. Nous nous proposons de rappeler ici les principaux résultats obtenus. Le signe de V pilote la nature du profil de concentration près de la surface : une tendance à former des paires homoatomiques ($V < 0$) entraîne un profil de concentration monotone, alors que la tendance à former des paires hétéroatomiques conduit à un profil de concentration oscillant. Dans le cas d'une chaîne semi-infinie, le profil de concentration vérifie une loi de puissance ce qui permet de définir la longueur d'amortissement ξ . La résolution du CM prédit également une transition de phase avec une lacune de miscibilité (dans le cas $V < 0$) pour des températures non nulles. Plus la chaîne est courte, plus la température critique est faible. La limite de solubilité de l'espèce la moins cohésive augmente avec une diminution de la longueur de la chaîne. Le comportement de la limite de solubilité de l'espèce la plus cohésive ne varie pas de manière monotone avec la longueur de la chaîne : pour $n < \xi$ (resp. $n > \xi$), la limite de solubilité de l'espèce la plus cohésive diminue (resp. augmente) avec une

augmentation de n .

Il est nécessaire de rappeler que les résultats CM surestiment les température critiques. Cela est particulièrement frappant dans le cas d'un système 1D puisque la température critique est en réalité nulle. Il est néanmoins intéressant de garder ces résultats en mémoire. La comparaison du CM et des résultats exacts permet d'estimer l'importance des corrélations chimiques.

1.3.1.5 Concentrations de paire et susceptibilité

Puisque l'hypothèse de Bragg Williams consiste à négliger les corrélations entre les sites i et j : $\langle p_i p_j \rangle = \langle p_i \rangle \langle p_j \rangle$, la concentration de la paire AA sur les sites i et j est directement déterminée à partir du profil de concentration : $c_{A_i A_j}^{\mathcal{E}} = c_i^{\mathcal{E}} c_j^{\mathcal{E}}$. En conséquence, d'après (1.14), la susceptibilité χ_{ij} est nulle quels que soient les sites $i \neq j$. L'approximation champ moyen ne permet donc pas de déterminer les corrélations chimiques. Lorsque $V = 0$, comme dans l'ensemble p-GC il n'y a pas de corrélations chimiques le CM donne des résultats exacts (1.51). Dès lors que $V \neq 0$, les corrélations chimiques ne sont pas nulles, et cette méthode ne fournit des résultats précis que si ces corrélations sont faibles (*i.e.* à haute température ou dans les limites diluées).

La méthode de champ moyen généralisé (Cluster Variation Method : CVM) introduite par Kikuchi [32] est une extension du formalisme champ moyen permettant de prendre en compte ces corrélations chimiques.

1.3.2 Cluster Variation Method (ensemble p-GC)

Le formalisme CVM consiste à déterminer une fonctionnelle permettant d'exprimer l'énergie libre du nanofil à l'aide du profil de concentration de site c_p et du profil de concentration de paire c_p^{XY} puis à minimiser cette fonctionnelle pour déterminer les profils d'équilibre. La fonctionnelle de l'énergie libre est déterminée à partir de l'énergie libre moyenne du nanofil et de l'entropie :

$$F [\{c_p, c_p^{XY}\}] = \langle H \rangle [\{c_p, c_p^{XY}\}] - TS [\{c_p, c_p^{XY}\}], \quad (1.65)$$

où $\langle H \rangle [\{c_p, c_p^{XY}\}]$ est l'énergie interne moyenne associée aux profils de concentration, T est la température, $S [\{c_p, c_p^{XY}\}]$ est l'entropie de configuration.

1.3.2.1 Profils de concentration et contraintes

La concentration de paire $c_p^{XY} = c_{X_p Y_{p+1}}$ correspond à la probabilité d'avoir un atome X sur le site p et un atome Y sur le site $p + 1$:

$$c_p^{XY} = \langle p_p^X p_{p+1}^Y \rangle, \quad (1.66)$$

Un site p étant occupé par un atome A ou un atome B , il existe la contrainte suivante :

$$c_p^X = \langle p_p^X \rangle = \langle p_p^X p_{p+1}^A \rangle + \langle p_p^X p_{p+1}^B \rangle. \quad (1.67)$$

Ainsi toutes les concentrations de paire et de sites ne sont pas indépendantes. Il suffit de connaître le profil de concentration en atome A et le profil de concentration d'une des paires XY pour pouvoir déterminer tous les profils de concentration de paire. Par exemple, à partir des $c_p = c_p^A$ et des c_p^{AB} , il est possible de déterminer les autres concentrations de paire à l'aide du système suivant :

$$\begin{cases} c_p^{AA} = c_p - c_p^{AB}, \\ c_p^{BB} = 1 - c_{p+1} - c_p^{AB}, \\ c_p^{BA} = c_{p+1} - c_p + c_p^{AB}. \end{cases} \quad (1.68)$$

Du fait de la symétrie du nanofil, les relations suivantes doivent également être vérifiées pour un nanofil de n atomes :

$$\begin{cases} c_p = c_{n-p+1}, \\ c_p^{AA} = c_{n-p}^{AA}, \\ c_p^{BB} = c_{n-p}^{BB}, \\ c_p^{AB} = c_{n-p}^{BA}. \end{cases} \quad (1.69)$$

1.3.2.2 Energie interne moyenne CVM

La moyenne de l'Hamiltonien (1.2) peut être exprimée de manière exacte à partir des profils de concentrations :

$$\langle H \rangle = 2\tau \sum_{p=2}^{n-1} c_p + \tau (c_1 + c_n) - V \sum_{p=1}^{n-1} (c_p^{AB} + c_p^{BA}) - \Delta\mu \sum_{p=1}^n c_p. \quad (1.70)$$

Ainsi par rapport à une approche champ moyen, les corrélations entre les sites premiers voisins sont prises en compte.

1.3.2.3 Entropie CVM

Kikuchi a déterminé l'entropie CVM associée aux profils de concentration $\{c_p, c_p^{XY}\}$ dans le cas d'une chaîne infinie. Le calcul de l'entropie pour une chaîne finie suit la même démarche. Il est présenté en annexe B. Nous obtenons :

$$S [\{c_p, c_p^{XY}\}] = k_B \left(\sum_{p=2}^{n-1} (c_p \ln c_p + (1 - c_p) \ln (1 - c_p)) - \sum_{XY} \sum_{p=1}^{n-1} c_p^{XY} \ln c_p^{XY} \right). \quad (1.71)$$

Cette entropie est exacte à 1D pour l'ensemble p-GC.

1.3.2.4 Minimisation de la fonctionnelle énergie libre

La minimisation de la fonctionnelle (1.65) en prenant en compte les contraintes (1.68) aboutit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{c_p c_p^{BA} c_{p-1}^{BB}}{(1-c_p) c_p^{AA} c_{p-1}^{BA}} = \exp \left[\frac{-\Delta\mu + 2\tau}{k_B T} \right], \forall p \in [2, n-1], \\ \frac{c_p^{AB} c_p^{BA}}{c_p^{AA} c_p^{BB}} = \exp \left[\frac{2V}{k_B T} \right], \forall p \in [1, n-1], \\ \frac{c_1^{AA}}{c_1^{BA}} = \exp \left[\frac{\Delta\mu - \tau - V}{k_B T} \right], \\ \frac{c_{n-1}^{BA}}{c_{n-1}^{BB}} = \exp \left[\frac{\Delta\mu - \tau + V}{k_B T} \right]. \end{array} \right. \quad (1.72)$$

La concentration nominale d'équilibre du nanofil est alors déterminée à partir du profil de concentration et de la relation (1.10).

Pour déterminer les profils d'équilibre et pour minimiser le nombre d'équations, le système (1.72) est résolu en éliminant des inconnues à l'aide de (1.68) en prenant en compte les symétries de la chaîne (1.69). Par exemple, en gardant comme inconnu c_p et c_p^{AB} , (1.72) devient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{c_p(c_{p+1}-c_p+c_p^{AB})(1-c_p-c_{p-1}^{AB})}{(1-c_p)(c_p-c_p^{AB})(c_p-c_{p-1}+c_{p-1}^{AB})} = \exp\left[\frac{-\Delta\mu+2\tau}{k_B T}\right], \forall p \in [2, (n-1)/2], \\ \frac{c_p^{AB}(c_{p+1}-c_p+c_p^{AB})}{(c_p-c_p^{AB})(1-c_{p+1}-c_p^{AB})} = \exp\left[\frac{2V}{k_B T}\right], \forall p \in [2, (n-1)/2], \\ \frac{c_1-c_1^{AB}}{c_2-c_1+c_1^{AB}} = \exp\left[\frac{\Delta\mu-\tau-V}{k_B T}\right], \\ \text{équations aux limites.} \end{array} \right. \quad (1.73)$$

où les équations limites dépendent de la longueur n du nanofil. Si n est pair, alors pour $p = n/2$, ces équations aux limites sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{c_p c_p^{AB} (1 - c_p - c_{p-1}^{AB})}{(1 - c_p) (c_p - c_p^{AB}) (c_p - c_{p-1} + c_{p-1}^{AB})} = \exp\left[\frac{-\Delta\mu + 2\tau}{k_B T}\right], \\ \frac{c_p^{AB^2}}{(c_p - c_p^{AB}) (1 - c_p - c_p^{AB})} = \exp\left[\frac{2V}{k_B T}\right]. \end{array} \right. \quad (1.74)$$

Si le nombre d'atomes de l'amas (*i.e.* du nanofil) est impair, alors pour $p = (n+1)/2$, il n'y a qu'une seule équation limite :

$$\frac{c_p c_{p-1}^{AB} (1 - c_p - c_{p-1}^{AB})}{(1 - c_p) (c_{p-1} - c_{p-1}^{AB}) (c_p - c_{p-1} + c_{p-1}^{AB})} = \exp\left[\frac{-\Delta\mu + 2\tau}{k_B T}\right]. \quad (1.75)$$

La CVM permet de déterminer de manière exacte les profils de concentration d'un nanofil dans l'ensemble p-GC. La connaissance de ces profils de concentration permettant de déterminer toutes les grandeurs d'équilibre de la chaîne (annexe C), la CVM permet de caractériser exhaustivement l'équilibre.

1.3.3 Ensemble canonique

Les approches de type CM sont régulièrement utilisées dans l'ensemble canonique [45]. Pour ce faire, la fonctionnelle utilisée pour l'ensemble p-GC est utilisée en enlevant le terme en $\Delta\mu$. La concentration nominale est fixée en ajoutant un terme de Lagrange qui permet d'imposer la relation (1.10) :

$$L[\{c_p, c_p^{XY}\}, \lambda] = F[\{c_p, c_p^{XY}\}] + \Delta\mu \sum_p c_p + \lambda \left(nc - \sum_p c_p \right). \quad (1.76)$$

Le profil de concentration d'équilibre est obtenu par minimisation du Lagrangien en fonction des c_p et de λ . Mais que ce soit en CVM ou pour l'approximation de Bragg-Williams,

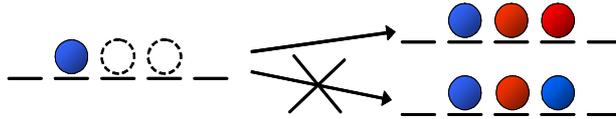


FIG. 1.5

après minimisation du Lagrangien, λ peut être identifié à $\Delta\mu$ ce qui conduit à un système isomorphe à celui obtenu dans l'ensemble p-GC. Les méthodes de type CM ne permettent donc pas de simuler à proprement parler l'ensemble canonique. Imposer la concentration nominale par l'intermédiaire du profil de concentration est insuffisant, il faut l'imposer à partir des facteurs d'occupation :

$$\sum_{i=1}^n p_i = n_A. \quad (1.77)$$

Cette dernière relation est en réalité plus restrictive que la relation (1.10). Si (1.77) est vérifiée, (1.10) l'est également mais l'inverse n'est pas nécessairement vrai. Un autre moyen de se convaincre que cette approche CM ne permet pas de simuler proprement l'ensemble canonique est de considérer l'exemple suivant. Soit un nanofil de 3 atomes contenant 2 atomes A et un atome B . La figure 1.5 illustre le fait qu'il n'est pas possible de négliger les corrélations chimiques dans l'ensemble canonique puisqu'à partir du moment où un atome B est placé, les autres sites sont nécessairement occupés par des atomes A .

Trois méthodes sont envisagées pour corriger cela et pour obtenir un formalisme CM canonique :

- une première possibilité consiste à corriger les expressions de l'entropie (1.61) et (B.2). En effet pour obtenir ces expressions, la contrainte de composition n'a pas été imposée. Ainsi des configurations ne vérifiant pas cette contrainte ont été prises en compte. Le nombre de configurations accessibles dans l'ensemble canonique est inférieur au nombre de configurations accessibles à l'ensemble p-GC (*i.e.* $\Omega^C < \Omega$) du fait de cette contrainte supplémentaire. La détermination de Ω^C est un problème de combinatoire qui à notre connaissance n'a pas été résolu. Le lecteur intéressé peut se référer à [46, 47, 48] pour trouver des problèmes de combinatoire proches de celui-ci ayant été résolus. Nous montrons cependant en annexe que dans un cas très simple un

bon dénombrement mène à des résultats exacts (annexe D).

- une autre possibilité consiste à ajouter un terme empirique dans le formalisme CM tout en gardant les expressions de l'entropie (1.61) et (B.2) pour corriger le fait que l'entropie n'est pas bien prise en compte.
- Bugaev a présenté une méthode de type champ moyen qui permet de déterminer et de corriger les corrélations [49]. Comme la contrainte de composition dans l'ensemble canonique induit des corrélations spécifiques à l'ensemble canonique, une autre piste serait d'appliquer une méthode similaire pour prendre en compte ces corrélations.

L'approximation de Bragg Williams et la CVM ne permettent pas de faire la distinction entre l'ensemble canonique et l'ensemble p-GC sans apporter de correction pour prendre en compte la contrainte de composition de l'ensemble canonique.

1.4 Conclusion

Nous avons introduit dans ce chapitre le modèle énergétique et les méthodes numériques utilisés pour étudier la ségrégation dans les nanofils bimétalliques.

Dans le cas d'un système 1D il est possible d'obtenir les grandeurs d'équilibre du système à partir de la détermination des fonctions de partition c'est-à-dire par le dénombrement exhaustif de l'ensemble des configurations possibles. L'étude de la ségrégation peut être réalisée dans l'ensemble pseudo-grand canonique, où la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ fixe la concentration volumique, ou dans l'ensemble canonique, où la concentration nominale est imposée par la proportion relative d'atomes A et d'atomes B introduits initialement. L'approche par dénombrement met en évidence le fait que pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, l'ensemble p-GC est une moyenne pondérée de sous-ensembles canoniques de différentes compositions. Les ensembles canonique et p-GC sont équivalents à la limite thermodynamique ($n \rightarrow \infty$) lorsque la variance des fluctuations en concentration devient nulle.

Nous avons également rappelé le formalisme des approches champ moyen et CVM qui sont fréquemment utilisées pour étudier la ségrégation dans des systèmes plus complexes tels que des agrégats. Pour un alliage formant une solution solide idéale, dans l'ensemble p-GC, les corrélations locales entre les espèces chimiques sont nulles et le champ moyen permet

de simuler de manière exacte l'équilibre d'un nanofil. Dans le cas d'un alliage à préférence homoatomique, le champ moyen n'est plus exact contrairement à la CVM qui prend en compte les corrélations de paire.

Nous avons également montré que les méthodes de type champ moyen ne permettent pas de simuler proprement l'ensemble canonique car elle ne permettent pas de contraindre la composition de la chaîne.

Chapitre 2

ALLIAGE FORMANT UNE SOLUTION SOLIDE IDÉALE

Nous avons vu précédemment que la force motrice de ségrégation dépend d'un terme proportionnel à τ dit d'effet de surface et d'un terme proportionnel à V dit d'effet d'alliage [40, 50]. Pour minimiser le nombre de phénomènes mis en jeu nous étudions dans ce chapitre les phénomènes de ségrégation dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale ($V = 0$) (*e.g.* Au-Pd, Au-Ag, Ni-Pd [51]) dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble p-GC et nous comparons les résultats obtenus dans les deux ensembles. Pour ce système très simple, le nanofil est décrit uniquement par les sites de bord et les sites de coeur. Nous utilisons les expressions obtenues à partir du modèle d'interactions de paire sur réseau décrit dans le chapitre précédent. Pour chaque ensemble thermodynamique nous présentons l'enrichissement en bordure du nanofil à l'aide des isothermes de ségrégation (§ 2.2), puis les concentrations de paire et les susceptibilités qui caractérisent les corrélations chimiques entre les sites (§ 2.3). A l'aide d'un développement en série de Taylor des variables canoniques (§ 2.4) nous avons mis en évidence que l'écart entre les isothermes de ségrégation canonique et p-GC est lié à l'importance des fluctuations de concentration dans l'ensemble p-GC et à la courbure des isothermes canoniques. Nous étudions ensuite l'influence sur la ségrégation de la longueur de la chaîne (§ 2.5), puis de la température (§ 2.6) pour chaque ensemble.

2.1 Influence de l'ensemble statistique

2.1.1 Isothermes

Dans ce chapitre nous considérons une valeur de $\tau = 46$ meV, ce qui signifie que les atomes A ont tendance à ségréger sur les sites de bord. Rappelons que dans l'ensemble canonique, la composition de la chaîne est fixée. La différence de potentiel chimique, grandeur intensive conjuguée de la composition, est donnée par (1.47). Dans l'ensemble p-GC, c'est

l'inverse, la différence de potentiel chimique est imposée et la composition moyenne associée est obtenue en étudiant l'équilibre (1.52). La figure 2.1 présente pour les deux ensembles statistiques l'isotherme qui fait le lien entre la concentration nominale et la différence de potentiel chimique pour une chaîne de 10 atomes.

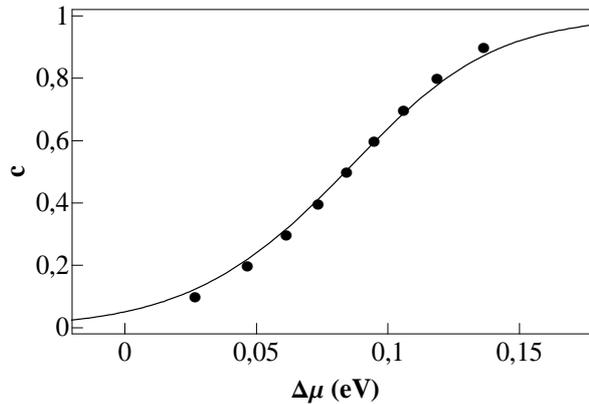


FIG. 2.1: Evolution de la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (points). $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

On constate que même pour un alliage formant une solution solide idéale, il y a une différence entre les isothermes des ensembles canonique et p-GC. L'isotherme canonique est plus raide que l'isotherme p-GC.

Pour analyser la différence entre les deux isothermes, il est possible d'étudier l'écart en concentration pour une même valeur de $\Delta\mu$ ou l'écart entre les différences de potentiel chimique pour une même valeur de c . Cependant, il nous semble plus pertinent de comparer les deux ensembles en fonction de la concentration pour deux raisons :

- nous avons vu que l'équilibre d'un nanofil dans l'ensemble p-GC est équivalent à l'équilibre d'un ensemble d'amas de composition fixée si ces amas peuvent échanger des atomes (Fig. 1.3). Il est donc possible d'imposer directement la concentration moyenne dans l'ensemble p-GC alors qu'il n'est pas possible d'imposer la différence de potentiel chimique dans l'ensemble canonique.
- nous souhaitons également étudier l'influence d'autres paramètres tels que la température ou τ . Dans l'ensemble canonique, il n'est pas possible d'étudier l'influence de ces paramètres pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée. Il ne sera donc pas possible d'étudier

l'influence de T et τ sur l'écart entre les ensembles à $\Delta\mu$ fixé.

La figure 2.2 montre que $\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}}$ dépend de la concentration. Cet écart est important excepté pour $c = 0, 5$. Pour comprendre l'écart observé sur la figure 2.2, nous faisons appel à la

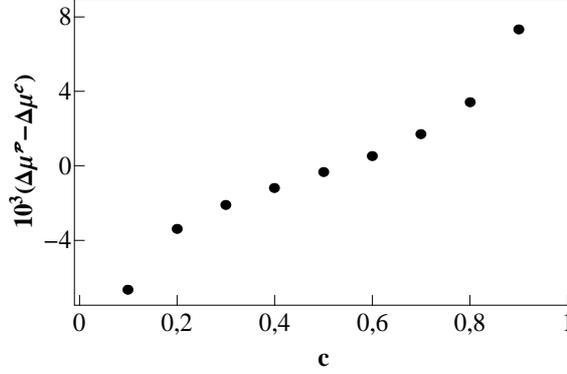


FIG. 2.2: Variation de $10^3 (\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}})$ en fonction de la concentration nominale. $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

DEC qui est la clef de passage entre les deux ensembles. En combinant (1.23), (1.30) et (1.31), nous montrons que la valeur de $\Delta\mu^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]}$ est reliée à la différence de potentiel chimique $\Delta\mu^{\mathcal{C}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]}$ de l'ensemble canonique de composition $n_A = \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}$ par l'intermédiaire de la DEC :

$$\Delta\mu^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]} = \Delta\mu^{\mathcal{C}[n, n_A = \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{\rho_{n_A = \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}} + 1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]}}{\rho_{n_A = \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}} - 1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]}} \quad (2.1)$$

L'écart $\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}}$ provient donc de l'asymétrie de la distribution en concentration. En effet, si la DEC est parfaitement symétrique alors $\rho_{\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}} + 1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]} = \rho_{\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}} - 1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}]}$ et $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = \Delta\mu^{\mathcal{C}}$. La DEC est représentée pour 3 concentrations moyennes (Fig. 2.3). Nous voyons qu'en $c = 0, 5$, $\Delta\mu^{\mathcal{P}} \approx \Delta\mu^{\mathcal{C}}$ car la DEC est quasiment symétrique. En revanche, plus la concentration est éloignée de 0, 5, plus l'écart est important. Pour $c < 1/2$ (resp. $c > 1/2$), $\Delta\mu^{\mathcal{P}} < \Delta\mu^{\mathcal{C}}$ (resp. $\Delta\mu^{\mathcal{P}} > \Delta\mu^{\mathcal{C}}$). Pour les faibles (resp. fortes) concentrations, du fait que la concentration d'un nanofil est bornée ($0 \leq c \leq 1$), la concentration fluctue essentiellement vers les fortes (resp. faibles) concentrations. En conséquence, la DEC est asymétrique et l'écart $\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}}$ est important.

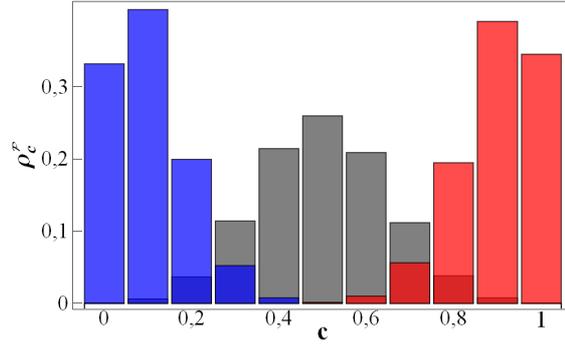


FIG. 2.3: Distribution en concentration pour l'ensemble p-GC. $c^{\mathcal{P}} = 0,1$ (bleu), $c^{\mathcal{P}} = 0,5$ (gris), $c^{\mathcal{P}} = 0,9$ (rouge); $n = 10$; $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

Pour caractériser la répartition chimique au sein d'un nanofil nous représentons les isothermes de ségrégation en fonction de c et de $\Delta\mu$ sur la figure 2.4. Dans les deux ensembles, la concentration des sites de bord est bien plus importante que celle des sites de cœur dans toute la gamme de concentration (ou de $\Delta\mu$). Quelle que soit la concentration nominale, $c_{bord}^{\mathcal{C}}[c] > c_{bord}^{\mathcal{P}}[c]$ et $c_{coeur}^{\mathcal{C}}[c] < c_{coeur}^{\mathcal{P}}[c]$. Représentées en $\Delta\mu$, les isothermes canoniques sont plus raides que les isothermes p-GC : $c_p^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] > c_p^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$ si $c_p^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] > 1/2$ et $c_p^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] < c_p^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$ si $c_p^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] < 1/2$.

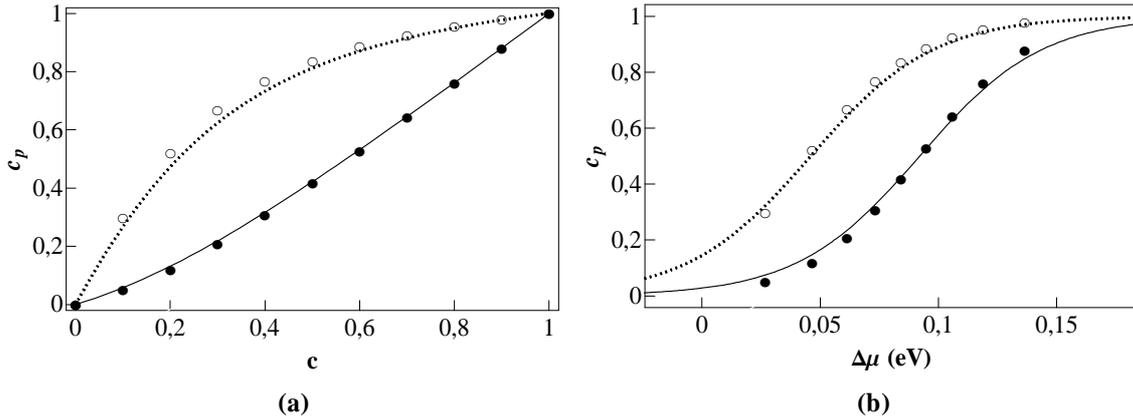


FIG. 2.4: Evolution des isothermes de ségrégation en fonction de la concentration nominale (a) et de $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles canonique (symboles) et p-GC (traits). $c_{bord}^{\mathcal{C}}$ (cercle vide), $c_{coeur}^{\mathcal{C}}$ (cercle plein), $c_{bord}^{\mathcal{P}}$ (pointillé), $c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ (continu). $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

Enfin, pour quantifier la ségrégation nous représentons la différence $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ en fonction de c dans les deux ensembles (figure 2.5).

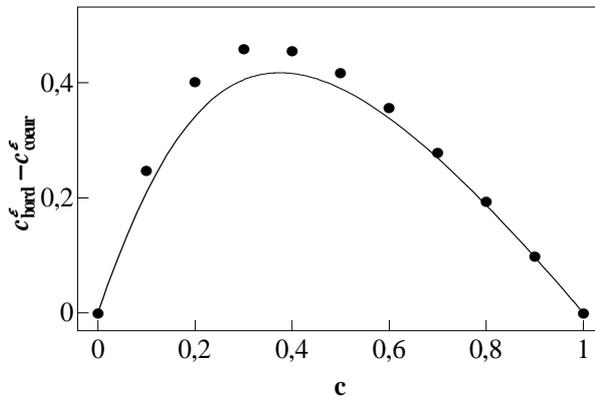


FIG. 2.5: Evolution de $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ en fonction de la concentration nominale dans les ensembles canonique (points) et p-GC (trait). $n = 10, T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

La ségrégation est plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ présente un maximum quel que soit l'ensemble. Pour les faibles valeurs de c , l'augmentation de la concentration des sites de bord avec celle de la concentration nominale est plus forte que celle des sites de coeur car les sites de bord ont une liaison coupée. Lorsqu'il y a suffisamment d'atomes A pour occuper les deux sites de bord, c'est à dire pour c légèrement supérieur à 0,2 pour $n = 10$, l'augmentation de c contribue essentiellement à l'augmentation de la concentration des sites de coeur, ce qui conduit à la diminution de $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$.

2.1.2 Concentrations de paire, susceptibilités et concentrations d'interface

En plus des calculs exacts, nous avons également obtenu les isothermes dans l'approximation de champ moyen de type Bragg-Williams. Celle-ci conduit à des résultats exacts dans le cas $V = 0$ pour les surfaces des alliages semi-infinis. Dans le cas de la chaîne finie, le calcul en champ moyen donne le même résultat pour les deux ensembles thermodynamiques, résultat similaire à celui obtenu par le calcul exact dans l'ensemble p-GC. Pour une chaîne finie

d'une solution solide idéale, l'approximation de champ moyen permet d'obtenir des résultats exacts dans l'ensemble p-GC mais pas dans l'ensemble canonique car cette approximation ne prend pas en compte les corrélations d'occupation.

Pour quantifier les corrélations nous étudions donc les concentrations de paire et les susceptibilités. Nous avons montré que pour un alliage formant une solution solide idéale, il n'y a que trois concentrations de paire AA à prendre en compte $c_{bb}^{\mathcal{E}}$, $c_{bc}^{\mathcal{E}}$, $c_{cc}^{\mathcal{E}}$ (§ 1.2.4). Ces concentrations de paire sont représentées sur la figure 2.6a en fonction de la concentration nominale. Les courbes des deux ensembles ont une allure similaire mais il y a néanmoins un léger écart.

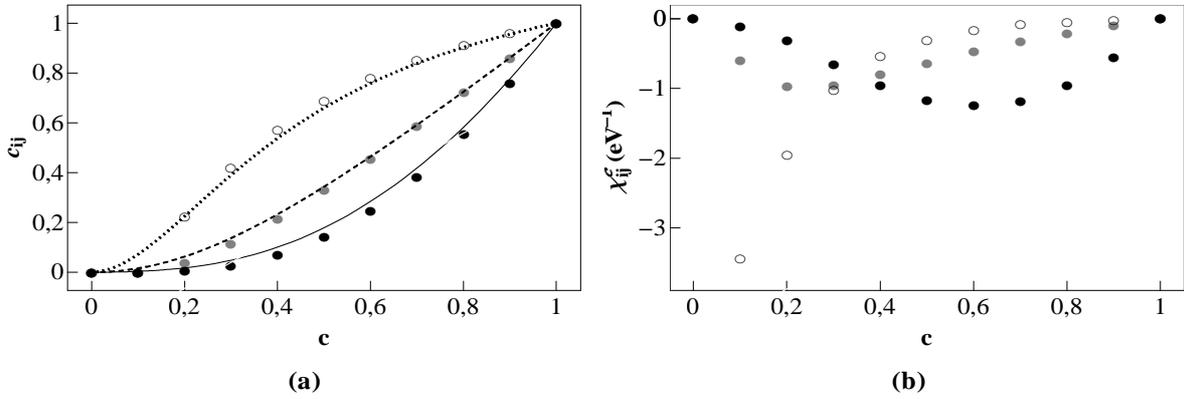


FIG. 2.6: Evolution avec la concentration nominale du profil de concentration de paire $c_{ij}^{\mathcal{E}}$ (a) et des susceptibilités $\chi_{ij}^{\mathcal{E}}$ (b) dans les ensembles canonique (symboles) et p-GC (traits). $c_{bb}^{\mathcal{C}}, \chi_{bb}^{\mathcal{C}}$ (cercle vide), $c_{bc}^{\mathcal{C}}, \chi_{bc}^{\mathcal{C}}$ (disques gris), $c_{cc}^{\mathcal{C}}, \chi_{cc}^{\mathcal{C}}$ (disques noirs), $c_{bb}^{\mathcal{P}}$ (pointillé), $c_{bc}^{\mathcal{P}}$ (tireté), $c_{cc}^{\mathcal{P}}$ (trait continu). $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV. Les susceptibilités ne sont pas représentées dans l'ensemble p-GC car elles sont nulles sur toute la gamme de concentration.

La formule (1.14) montre que les concentrations de paire peuvent être analysées à l'aide des concentrations de site et des susceptibilités (qui sont représentées sur la figure 2.6b). Dans l'ensemble p-GC, les susceptibilités étant nulles, les concentrations de paire s'analysent simplement à partir des concentrations de site : $c_{A_i A_j}^{\mathcal{P}} = c_i^{\mathcal{P}} c_j^{\mathcal{P}}$. Une augmentation de c conduit à une augmentation de $c_{bord}^{\mathcal{P}}$ et de $c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ et donc à celle des concentrations de paire. Quelle que soit la valeur de c , $c_{bord}^{\mathcal{P}}$ étant supérieur à $c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ du fait de la ségrégation, la concentration de paire AA est plus importante pour les sites de bord : $c_{bb}^{\mathcal{P}} > c_{bc}^{\mathcal{P}} > c_{cc}^{\mathcal{P}}$.

Les comportements des concentrations de paire avec la concentration nominale dans l'ensemble canonique et dans l'ensemble p-GC sont relativement proches. Il y a néanmoins un écart non négligeable entre ces deux comportements. Cet écart peut s'analyser en distinguant deux effets :

- d'après la formule (1.14), la ségrégation qui est plus importante en canonique que dans l'ensemble p-GC ($c_{bord}^{\mathcal{C}} > c_{bord}^{\mathcal{P}}$ et $c_{coeur}^{\mathcal{C}} > c_{coeur}^{\mathcal{P}}$) tend à augmenter $c_{bb}^{\mathcal{C}}$, à diminuer $c_{cc}^{\mathcal{C}}$ et a un effet relativement faible sur $c_{bc}^{\mathcal{E}}$;
- dans l'ensemble canonique, les susceptibilités ne sont pas nulles, ce qui indique la présence de corrélations chimiques entre les différents sites du nanofil. Quels que soit la concentration du nanofil et les sites considérés, $\chi_{ij}^{\mathcal{C}} \leq 0$. Rappelons que lorsque χ_{ij} est positif (resp. négatif) la présence d'un atome A sur le site i favorise (resp. défavorise) la présence d'un atome A sur le site j . Dans l'ensemble canonique, les paires homoatomiques sont donc défavorisées : la présence d'un atome A sur un site donné, diminue le nombre d'atomes A à répartir sur les autres sites et diminue la probabilité d'avoir une paire AA . Cet effet conduit à une diminution des concentrations de paire AA dans l'ensemble canonique relativement à celles de l'ensemble p-GC.

Pour la concentration $c_{bb}^{\mathcal{E}}$, les deux effets s'opposent. L'effet des corrélations diminue avec une augmentation de la concentration nominale (Fig. 2.6b) de sorte qu'aux faibles concentrations cet effet domine et $c_{bb}^{\mathcal{C}} < c_{bb}^{\mathcal{P}}$ alors qu'aux fortes concentrations l'effet de la ségrégation domine et $c_{bb}^{\mathcal{C}} > c_{bb}^{\mathcal{P}}$. La différence entre les ensembles est particulièrement visible pour $c = 1/n$: $c_{bb}^{\mathcal{P}}$ est relativement grand (proche de 0,1) alors que $c_{bb}^{\mathcal{C}} = 0$ puisqu'il n'y a pas suffisamment d'atomes de A pour former une paire AA .

Pour la concentration $c_{bc}^{\mathcal{E}}$, l'effet de la ségrégation est très faible et l'effet des corrélations (principalement visible aux faibles concentrations) entraîne $c_{bc}^{\mathcal{C}} < c_{bc}^{\mathcal{P}}$.

Pour la concentration $c_{cc}^{\mathcal{E}}$, les deux effets défavorisent la présence de paires AA dans l'ensemble canonique relativement à l'ensemble canonique et $c_{cc}^{\mathcal{C}} < c_{cc}^{\mathcal{P}}$.

La figure 2.7 présente l'évolution de la concentration d'interface AB dans un nanofil de 10 atomes. En l'absence de ségrégation (à τ nul), dans l'ensemble p-GC, c_{AB} vaut $2(1 - 1/n)c(1 - c)$ et présente donc un axe de symétrie en $c = 1/2$. La valeur maximale de c_{AB} vaut $\frac{n-1}{2n}$ (en $c = 1/2$). En présence de ségrégation la courbe $c_{AB}[c]$ n'est plus sy-

métrique. Il y a un léger décalage vers les fortes concentrations nominales. Dans l'ensemble canonique, les corrélations chimiques favorisent les paires hétéroatomiques ce qui fait que $c_{AB}^C > c_{AB}^P$ sur toute la gamme de concentration.

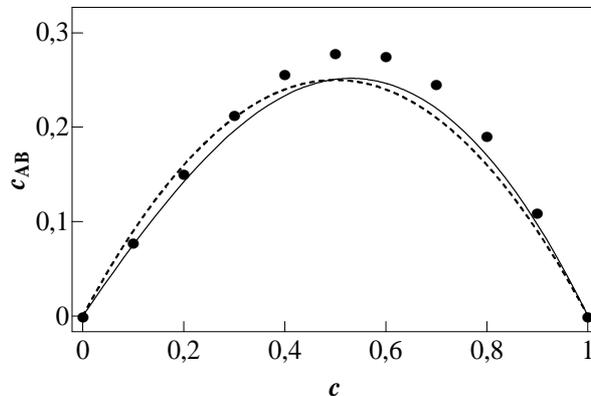


FIG. 2.7: Evolution avec la concentration nominale de la concentration d'interface AB dans les ensembles canonique (points) et p-GC (trait continu). $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV. La courbe en tiretées représente $c_{AB}(c)$ dans l'ensemble p-GC dans le cas $\tau = 0$.

Pour résumer les résultats :

- nous avons montré que même pour un alliage formant une solution solide idéale les ensembles p-GC et canonique ne sont pas équivalents pour un nanofil de petite taille ($n = 10$);
- on observe que l'isotherme canonique $c(\Delta\mu)$ est plus raide que l'isotherme p-GC. L'écart est lié à l'asymétrie de la distribution en concentration en p-GC;
- la ségrégation est plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC quelle que soit la concentration considérée;
- une des caractéristiques de l'ensemble canonique est la présence de corrélations locales entre les espèces chimiques même à $V = 0$. La contrainte de composition favorise les paires hétéroatomiques dans l'ensemble canonique par rapport à l'ensemble p-GC. La concentration d'interface AB est donc plus importante en canonique qu'en p-GC.

Nous allons maintenant étudier plus en détail l'écart entre les ensembles statistiques sur les isothermes de concentration.

2.1.3 De l'ensemble canonique à l'ensemble p-GC

La relation de passage exacte (1.34) entre l'ensemble canonique et l'ensemble p-GC (à l'aide de la DEC) constitue un outil efficace pour étudier l'influence de l'ensemble statistique sur l'équilibre. Cependant, pour déterminer à partir de l'ensemble canonique une grandeur d'équilibre $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]}$ dans l'ensemble p-GC à l'aide de cette relation, il est nécessaire de connaître l'ensemble de la DEC et l'ensemble des grandeurs d'équilibre $\langle Q \rangle^{c[n, n_A]}$ pour chacune des $n_A + 1$ compositions possibles. De plus pour un système 1D, si la fonction de partition p-GC et la DEC s'expriment simplement et de manière exacte, pour des dimensions d'ordre supérieur, les fonctions de partition exactes sont bien plus difficiles à déterminer. Il existe de nombreux systèmes pour lesquels aucune expression analytique exacte des fonctions de partition n'a été déterminée [52]. Il est alors intéressant de développer une approche simple et généralisable pour les systèmes 2D et 3D qui permette de caractériser et de comprendre les différences observées entre les ensembles canonique et p-GC.

Rappelons qu'une DEC telle que représentée sur la figure 2.3 peut être approximée à l'aide d'une distribution gaussienne. La validité de cette distribution gaussienne pour des grandes chaînes vient du théorème central limite [53, 54]. Une distribution gaussienne est décrite exhaustivement à l'aide de sa valeur moyenne et de sa variance. Ainsi pour une valeur de $\Delta\mu$, la connaissance de la concentration moyenne $\langle c \rangle^{\mathcal{P}} = c^{\mathcal{P}}$ et de la variance σ^2 caractérisent précisément la DEC.

Pour quantifier l'écart entre les deux ensembles pour une grandeur $\langle Q \rangle$ nous utilisons la méthode Delta [55] qui consiste à faire un développement en série de Taylor limité à l'ordre 2 au voisinage de $c^{\mathcal{P}}$ de cette variable dans l'ensemble canonique :

$$\langle Q \rangle^{c[n, c]} = \langle Q \rangle^{c[n, c^{\mathcal{P}}]} + (c - c^{\mathcal{P}}) \left. \frac{\partial \langle Q \rangle^{c[n, c]}}{\partial c} \right|_{c=c^{\mathcal{P}}} + \frac{(c - c^{\mathcal{P}})^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle Q \rangle^{c[n, c]}}{\partial c^2} \right|_{c=c^{\mathcal{P}}}. \quad (2.2)$$

La relation (1.33) peut être réécrite de manière équivalente en prenant comme variable $c^{\mathcal{P}}$ à la place de $\Delta\mu$ (puisque l'isotherme $c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$ est bijective) et $c = n_A/n$ à la place de n_A :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} = \sum_c \rho_c^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} \langle Q \rangle^{c[n, c]}. \quad (2.3)$$

L'intégration de (2.2) dans (2.3), en utilisant (1.37) et $\sum_c (c - c^{\mathcal{P}}) \rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} = 0$, permet d'obtenir une expression de $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]}$:

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} \approx \langle Q \rangle^{c[n, c^{\mathcal{P}}]} + \frac{\sigma^2}{2} \left. \frac{\partial^2 \langle Q \rangle^{c[n, c]}}{\partial c^2} \right|_{c=c^{\mathcal{P}}} . \quad (2.4)$$

Cette relation met en évidence le fait que la différence $\Delta_Q = \langle Q \rangle^{\mathcal{P}} - \langle Q \rangle^c$ entre les ensembles p-GC et canonique est proportionnelle :

- aux fluctuations de la concentration nominale dans l'ensemble p-GC. Plus les fluctuations en concentration sont importantes, plus la variance de la DEC est grande et plus la différence entre les ensembles est importante. Ces fluctuations sont indépendantes de la grandeur qui est étudiée.
- à la courbure de la variable $\langle Q \rangle^{c[n, c]}$ en fonction de la concentration nominale c en $c = c^{\mathcal{P}}$. La différence entre les deux ensembles augmente avec cette courbure.

Une conséquence directe de cette relation est que la convexité (ou concavité) d'une isotherme $\langle Q \rangle$ en fonction de la concentration est moins forte dans l'ensemble p-GC que dans l'ensemble canonique (figures 2.4a et 2.6a).

Nous utilisons la relation (2.4) pour analyser l'écart sur les isothermes de ségrégation et sur les concentrations de paire entre les deux ensembles. Chacune des contributions est détaillée sur la figure 2.8 pour les concentrations des sites de bord et pour la concentration de paire c_{cc} .

La figure 2.8a montre l'évolution de la variance σ^2 en fonction de la concentration nominale. Cette courbe présente un maximum pour une concentration nominale proche de 0,5 car les fluctuations en concentration peuvent alors s'effectuer aussi bien vers les faibles que vers les fortes concentrations. Cette courbe peut être mise en regard de l'isotherme de la figure 2.1 puisque d'après la relation (1.36) la variance est proportionnelle à la pente de l'isotherme qui est maximale en $c \approx 0,5$. La variance étant positive par définition, le signe de la courbure de l'isotherme canonique donne le signe de la différence $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}} - \langle Q \rangle^c$ entre les deux ensembles pour la grandeur Q considérée. La courbure de l'isotherme canonique des sites de bord, $\partial^2 c_{bord}^c / \partial c^2$, est négative du fait de la ségrégation (figure 2.8b). La concentration des sites de bord augmente fortement (resp. faiblement) avec la concentration aux faibles

(resp. fortes) valeurs de c (figure 2.4). La courbure est donc importante (resp. faible) aux faibles (resp. fortes) valeurs de c . En conséquence, l'écart sur la concentration des sites de bord entre les deux ensembles est plus important aux faibles concentrations (figure 2.8d). Cet écart est maximal pour $c = 2/n$ où la courbure est maximale. Pour les concentrations plus importantes, l'écart est plus faible bien que la variance soit plus élevée car la courbure diminue fortement.

En ce qui concerne c_{cc} , la courbure de l'isotherme canonique est positive et croissante (figure 2.8c). L'écart entre les deux ensembles est maximal pour une concentration légèrement supérieure à 0,5, valeur où la variance et la courbure sont maximales (figure 2.8e).

Il est intéressant de noter que les variations de la courbure de l'isotherme des sites de bord avec la concentration (Fig 2.8b) sont plus marquées que les variations de la variance de la DEC (Fig 2.8a) c'est donc l'allure de la courbure de l'isotherme qui gouverne l'allure de la courbe $c_{bord}^{\mathcal{P}} - c_{bord}^{\mathcal{C}}$ (Fig 2.8d). En revanche, l'allure de la courbe $c_{cc}^{\mathcal{P}} - c_{cc}^{\mathcal{C}}$ (Fig 2.8e) est proche de celle de la variance (Fig 2.8a) car les variations de la courbure de l'isotherme avec la concentration (Fig 2.8c) sont relativement faibles.

La comparaison des courbes $c_{bord}^{\mathcal{P}} - c_{bord}^{\mathcal{C}}$ et $c_{cc}^{\mathcal{P}} - c_{cc}^{\mathcal{C}}$ en fonction de c issues du formalisme exact et celles déterminées à l'aide de (2.4) est présentée sur les figures 2.8d et e. La méthode approchée fournit une bonne estimation de l'écart entre les deux ensembles thermodynamiques.

Bien que nous ayons choisi de ne pas le présenter dans ce manuscrit, cette méthode permet également de quantifier l'écart entre les deux ensembles pour les autres variables (c_{coeur} , c_{bb} ou c_{bc}).

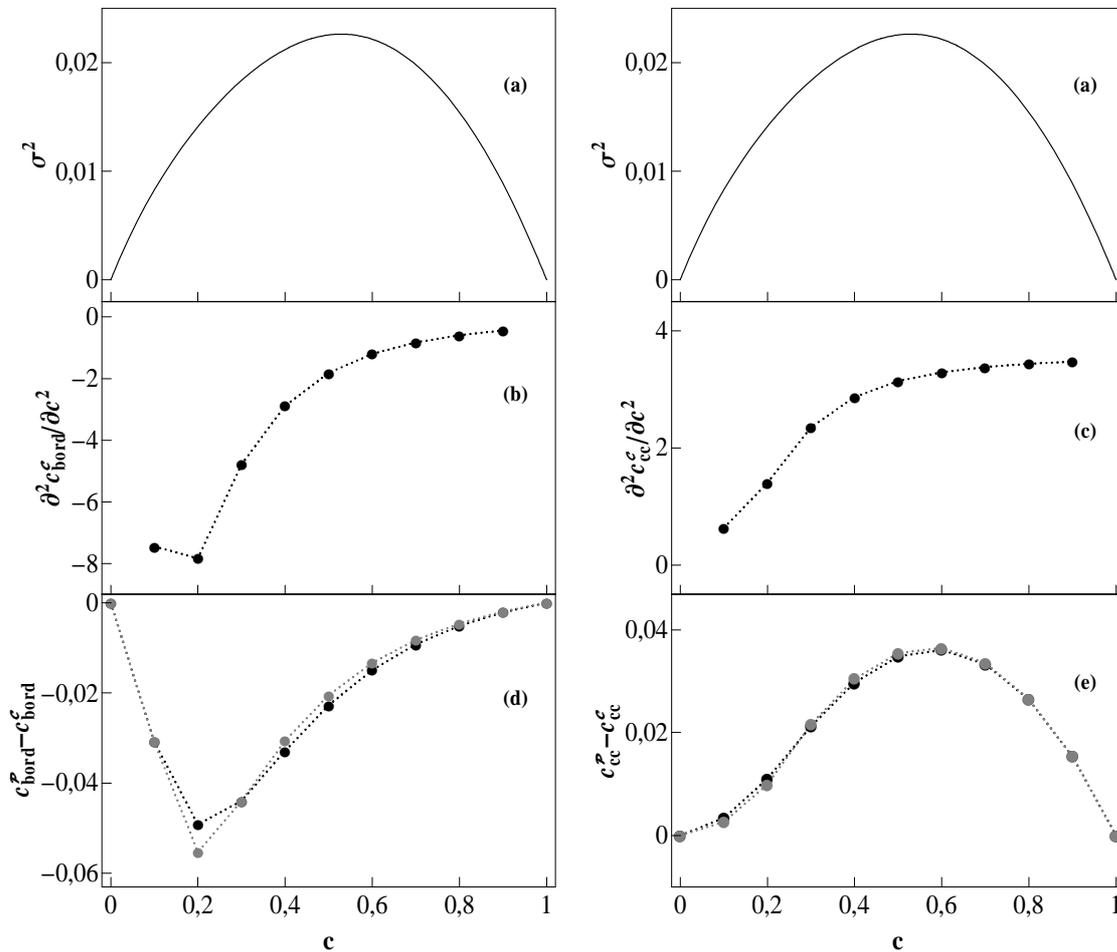


FIG. 2.8: Evolution avec la concentration nominale de la variance de la concentration dans l'ensemble p-GC (a), de la courbure de l'isotherme c_{bord}^C (b) et de la concentration de paire c_{cc}^C (c) canonique, de la différence exacte (disques noirs) et approchée (disques gris) entre l'ensemble p-GC et l'ensemble canonique de la concentration de bord (d) et de la concentration de paire en cœur de nanofil (e). Les lignes pointillées sont représentées pour aider la lecture. $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

La différence entre les ensembles canonique et p-GC provient du fait que la composition d'une nanoparticule peut fluctuer dans l'ensemble p-GC mais pas dans l'ensemble canonique. La méthode Delta qui consiste à faire un développement en série de Taylor au second ordre d'une variable est un outil simple et efficace pour analyser l'écart de cette variable dans les deux ensembles. Ainsi nous avons montré que l'écart sur une grandeur moyenne $\langle Q \rangle$ entre les ensembles canonique et p-GC est proportionnel

- à l'amplitude des fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC (qui ne dépend pas de la grandeur observée) et
- à la courbure de la fonction canonique $\partial^2 \langle Q \rangle^{c[n,c]} / \partial c^2$ à la concentration considérée. Ainsi, l'écart mesuré dépend bien de la grandeur observée puisque la forme de l'isotherme $\langle Q \rangle^{c[n,c]}$ dépend de la grandeur $\langle Q \rangle$ analysée.

2.2 Influence de la longueur de la chaîne

Pour analyser en détail l'influence de la longueur de la chaîne sur les différentes grandeurs d'équilibre nous utilisons un développement limité du 1^{er} ordre en $1/n$ des formules exactes définies dans le chapitre précédent (§ 1.).

2.2.1 Isotherme

La figure 2.9 présente les isothermes $c[\Delta\mu]$ pour différentes longueurs de chaîne pour les ensembles canonique et p-GC. Etudions d'abord les isothermes p-GC. Pour $n = 2$, il n'y a pas de site de cœur et l'isotherme $c^P[\Delta\mu]$ correspond à l'isotherme $c_{bord}^P[\Delta\mu]$ des sites de bord. Cette isotherme est définie par l'équation (1.51). A la limite thermodynamique, la présence des deux sites de bord est négligeable et $c = c_{cœur}$. L'isotherme $c^P[\Delta\mu]$ correspond alors à l'isotherme des sites de cœur $c_{cœur}^P[\Delta\mu]$. Rappelons que les isothermes $c_{bord}^P[\Delta\mu]$ et $c_{cœur}^P[\Delta\mu]$ sont indépendantes de la taille et qu'il y a juste un décalage en $\Delta\mu$ entre ces deux isothermes : $c_{bord}^P[\Delta\mu] = c_{cœur}^P[\Delta\mu + \tau]$. Pour les tailles intermédiaires, l'isotherme $c^P[\Delta\mu]$ est une moyenne pondérée des isothermes des sites de bord et des sites de cœur. Pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, c_{bord}^P étant supérieur à $c_{cœur}^P$, plus un nanofil est court, plus

sa concentration nominale est grande car la proportion de sites de coeur diminue.

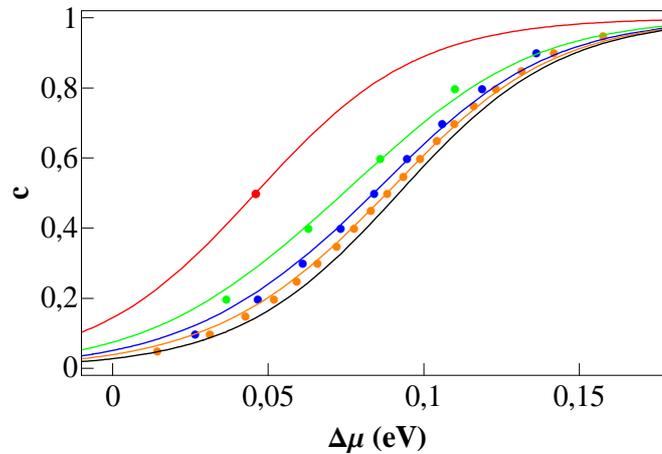


FIG. 2.9: Isotherme $c[\Delta\mu]$ dans les ensembles canonique (symboles) et p-GC (traits) pour différentes longueurs de chaîne. $n = 2$ (rouge), $n = 5$ (vert), $n = 10$ (bleu), $n = 20$ (orange), limite thermodynamique (noir). $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

Les isothermes sont légèrement plus raides dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. Plus la taille augmente, plus l'écart entre les isothermes canonique et p-GC diminue. Pour les faibles concentrations, du fait de l'asymétrie de la DEC, $c^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] < c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$ alors que pour les fortes concentrations $c^{\mathcal{C}}[\Delta\mu] > c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$.

Le développement limité conduit aux expressions suivantes des isothermes $c(\Delta\mu)$ approchées :

$$\beta\Delta\mu^{\mathcal{C}} = 2\beta\tau + \ln \frac{c}{1-c} + \frac{1}{n} \left(\frac{1}{2} \frac{1-2c}{c(1-c)} - 2 \frac{e^{\beta\tau} - 1}{1-c + ce^{\beta\tau}} \right), \quad (2.5a)$$

$$c^{\mathcal{P}} = \frac{1}{1 + e^{\beta(2\tau - \Delta\mu)}} \left(1 + 2 \frac{e^{\beta(\tau - \Delta\mu)}}{n} \frac{e^{\beta\tau} - 1}{1 + e^{\beta(\tau - \Delta\mu)}} \right). \quad (2.5b)$$

Ces expressions mettent en évidence les résultats énoncés ci-dessus :

- lorsque $n \rightarrow \infty$, on retrouve pour les deux ensembles l'équation classique de champ moyen d'un alliage formant une solution solide idéale pour une chaîne infinie : $\beta\Delta\mu = 2\beta\tau + \ln \frac{c}{1-c}$.
- pour $c = 1/2$, $\beta(\Delta\mu^{\mathcal{C}} - 2\tau) = -\frac{4}{n} \frac{e^{\beta\tau} - 1}{e^{\beta\tau} + 1}$. Donc plus la longueur de la chaîne est petite plus l'isotherme canonique est décalée vers des valeurs négatives en $\Delta\mu$.

De même, pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = 2\tau$, $(c^{\mathcal{P}} - \frac{1}{2}) = \frac{1}{n} \frac{e^{\beta\tau} - 1}{e^{\beta\tau} + 1}$. Pour une même valeur de $\Delta\mu$ la concentration nominale diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente, autrement dit plus la chaîne est courte plus l'isotherme p-GC est décalée vers des valeurs négatives de $\Delta\mu$.

- pour $c = 1/2$ la pente de l'isotherme vaut $K^{\mathcal{P}} = \left. \frac{\partial c^{\mathcal{P}}}{\partial \Delta\mu} \right|_{c^{\mathcal{P}}=1/2} = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{2}{n} \left(\frac{e^{\beta\tau} - 1}{e^{\beta\tau} + 1} \right)^2 \right)$ en p-GC et $K^{\mathcal{C}} = K^{\mathcal{P}} + \frac{1}{4n}$ en canonique. La pente de l'isotherme canonique est donc plus grande que celle de l'isotherme p-GC.

2.2.2 Isotherme de ségrégation

De même les isothermes de ségrégation s'écrivent en fonction de la taille sous la forme suivante dans l'ensemble canonique :

$$\begin{cases} c_{bord}^{\mathcal{C}} = \frac{ce^{\beta\tau}}{1-c+ce^{\beta\tau}} \left(1 - \frac{1-c}{n} \frac{e^{\beta\tau}-1}{(1-c+ce^{\beta\tau})^2} \right), \\ c_{coeur}^{\mathcal{C}} = c \left(1 - 2 \frac{1-c}{n} \frac{e^{\beta\tau}-1}{1-c+ce^{\beta\tau}} \right), \end{cases} \quad (2.6)$$

et dans l'ensemble p-GC :

$$\begin{cases} c_{bord}^{\mathcal{P}} = \frac{ce^{\beta\tau}}{1-c+ce^{\beta\tau}} \left(1 - 2 \frac{1-c}{n} \frac{e^{\beta\tau}-1}{(1-c+ce^{\beta\tau})^2} \right) \\ c_{coeur}^{\mathcal{P}} = c \left(1 - 2 \frac{1-c}{n} \frac{e^{\beta\tau}-1}{1-c+ce^{\beta\tau}} \right). \end{cases} \quad (2.7)$$

Dans l'annexe E, nous montrons que les relations (2.7) sont également obtenues par application de la relation Delta (2.4) à l'ordre 1 à partir des expressions approchées des concentrations des sites de bord et des sites de coeur (2.6), ce qui illustre la pertinence de la méthode Delta.

Ces expressions montrent que :

- pour $n \rightarrow \infty$, on retrouve pour les deux ensembles les équations classiques de champ moyen $c_{bord}^{\mathcal{E}} = \frac{ce^{\beta\tau}}{1-c+ce^{\beta\tau}}$ et $c_{coeur}^{\mathcal{E}} = c$ pour une chaîne semi-infinie dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale.
- pour $\tau > 0$ ($e^{\beta\tau} - 1 > 0$) et pour une valeur de c fixée, les concentrations des sites de bord et des sites de coeur augmentent avec la longueur de la chaîne dans les deux ensembles. Rappelons que les concentrations des sites de bord et des sites de coeur sont reliées par l'équation de conservation de la matière (1.10). Pour une

concentration nominale donnée, une augmentation de la longueur de la chaîne diminue (resp. augmente) la proportion des sites de bord (resp. cœur). Pour des longues chaînes, l'augmentation de la longueur n'a quasiment plus d'influence.

- la ségrégation est plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC puisque $c_{bord}^{\mathcal{C}} > c_{bord}^{\mathcal{P}} \forall (n, c)$.

La figure 2.10 présente l'évolution du profil d'équilibre en fonction de la longueur de la chaîne dans les deux ensembles pour $c = 0,75$ et $T = 300$ K. Les prédictions de (2.6) et (2.7) sont en bon accord avec les résultats exacts même pour des tailles relativement faibles. Cela confirme la validité du développement limité.

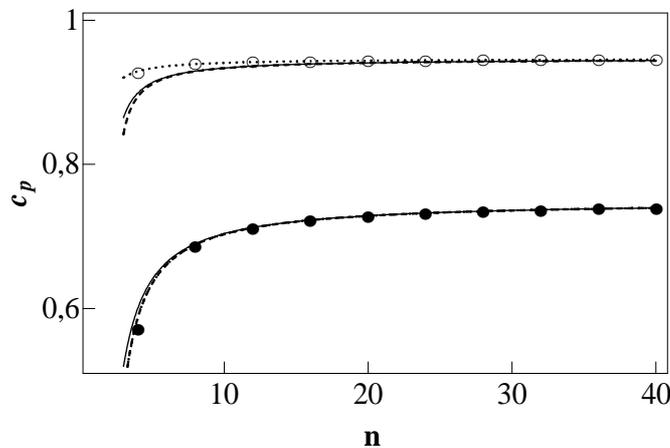


FIG. 2.10: Concentration des sites de bord et des sites de cœur en fonction de la longueur du nanofil. Ensemble p-GC exact (trait continu). Ensemble canonique exact : concentration de bord (cercle vide), concentration de cœur (disque plein). Résultats approchés : ensemble canonique (formule (2.6)) (pointillés), ensemble pGC (formule (2.7)) (tireté). $n = 10$, $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

Nous avons vu précédemment que $c_{bord}^{\mathcal{C}} - c_{cœur}^{\mathcal{C}}$ permet de quantifier la ségrégation. L'application des formules précédentes conduit à :

$$c_{bord}^{\mathcal{C}} - c_{cœur}^{\mathcal{C}} = c(1-c) \frac{e^{\beta\tau} - 1}{1-c + ce^{\beta\tau}} \left(1 + \frac{1}{n} \times \frac{\Delta^{\mathcal{C}}}{(1-c + ce^{\beta\tau})^2} \right),$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta^{\mathcal{C}} = 2(1-c + ce^{\beta\tau})^2 - e^{\beta\tau}, \\ \Delta^{\mathcal{P}} = 2(1-c + ce^{\beta\tau})^2 - 2e^{\beta\tau}. \end{cases}$$

On vérifie bien que pour $n \rightarrow \infty$, $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}} \rightarrow c(1-c) \frac{e^{\beta\tau} - 1}{1 - c + ce^{\beta\tau}}$ quel que soit l'ensemble considéré.

La figure 2.11a montre l'évolution de $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ en fonction de n pour $c = 0,75$. Dans chaque ensemble, la différence entre la concentration des sites de bord et celle des sites de coeur diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. Pour une valeur de c fixée, $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ est une fonction monotone de n , strictement décroissante (resp. croissante) quand $\Delta^{\mathcal{E}} > 0$ (resp. $\Delta^{\mathcal{E}} < 0$). La ségrégation varie en fonction de n de la même manière dans les deux ensembles lorsque $\Delta^{\mathcal{C}}$ et $\Delta^{\mathcal{P}}$ sont positifs ou négatifs, *i.e.* pour $c \geq 0,27$ et $c \leq 0,15$ (fig. 2.11b). Pour $0,15 \leq c \leq 0,27$, $\Delta^{\mathcal{C}} > 0$ et $\Delta^{\mathcal{P}} < 0$, d'où $c_{bord}^{\mathcal{C}} - c_{coeur}^{\mathcal{C}}$ diminue avec la longueur de la chaîne alors que $c_{bord}^{\mathcal{P}} - c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ augmente.

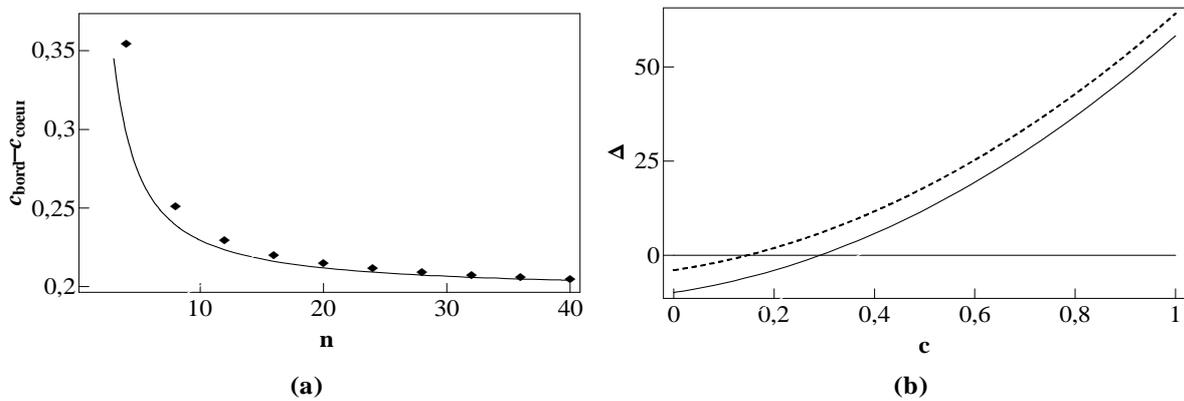


FIG. 2.11: Evolution de $c_{bord}^{\mathcal{E}} - c_{coeur}^{\mathcal{E}}$ en fonction de n pour $c = 0,75$ (a) et de $\Delta^{\mathcal{E}}$ avec la concentration nominale (b) dans les ensembles canonique (losanges (a), tiretés (b)) et p-GC (trait continu (a et b)). $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

Etudions maintenant plus en détail l'influence de la longueur de la chaîne sur l'écart de ségrégation entre les deux ensembles. La figure 2.12a montre que σ^2 décroît lorsque la taille augmente quelle que soit la concentration nominale. A la limite thermodynamique (lorsque $n \rightarrow +\infty$), σ^2 tend vers 0 sur toute la gamme de concentration. La comparaison de la courbure de l'isotherme des sites de bord dans l'ensemble canonique pour différentes longueurs de chaîne est présentée sur la figure 2.12b. La longueur de la chaîne n'a pas une grande influence sur la courbure de l'isotherme pour les concentrations supérieures à 0,2 et comme σ^2 décroît lorsque la taille augmente, l'écart de ségrégation entre les ensembles

diminue rapidement avec une augmentation de la longueur du nanofil. En revanche, pour les très faibles concentrations, plus le nanofil est long plus la courbure est importante.

Cette courbure est néanmoins bornée puisque la courbure maximale correspond à la courbure de la limite thermodynamique lorsque $c \rightarrow 0$ et vaut $2e^{\beta\tau} (1 - e^{\beta\tau}) \approx -58$. Aux très faibles concentrations, il y a deux effets opposés :

- la courbure augmente avec la longueur de la chaîne, ce qui d’après la formule (2.4) a pour effet d’augmenter l’écart entre les ensembles,
- la variance de la DEC diminue avec la longueur de la chaîne, ce qui d’après la formule (2.4) a pour effet de diminuer l’écart entre les ensembles.

La diminution de la variance est plus importante que l’augmentation de la courbure de sorte que l’écart entre les ensembles diminue avec une augmentation de la longueur. Néanmoins, aux très faibles concentrations, cette diminution de l’écart est moins importante qu’aux fortes concentrations (Fig. 2.12c).

2.2.3 Susceptibilités et concentration d’interface

Nous avons montré que les paires hétéroatomiques sont favorisées dans l’ensemble canonique du fait de la contrainte en composition. Pour étudier l’évolution des corrélations d’occupation entre les sites avec la longueur de la chaîne nous considérons les susceptibilités et la concentration d’interface AB dans l’ensemble canonique. Les susceptibilités s’écrivent en $1/n$ selon :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_B T \chi_{bb}^c = -\frac{c(1-c)}{n} \left(\frac{e^{\beta\tau}}{(1-c+ce^{\beta\tau})^2} \right)^2, \\ k_B T \chi_{bc}^c = -\frac{c(1-c)}{n} \frac{e^{\beta\tau}}{(1-c+ce^{\beta\tau})^2}, \\ k_B T \chi_{cc}^c = -\frac{c(1-c)}{n}, \end{array} \right. \quad (2.8)$$

et c_{AB} :

$$c_{AB}^c = c(1-c) \left(1 - \frac{1}{n} \frac{e^{\beta\tau} - 2 + 3c(1 - e^{\beta\tau})}{1 - c + ce^{\beta\tau}} \right). \quad (2.9)$$

Les prédictions de (2.8) et (2.9) sont en bon accord avec les résultats exacts sur toute la gamme de concentration. Pour une valeur de c fixée, les susceptibilités diminuent en valeur

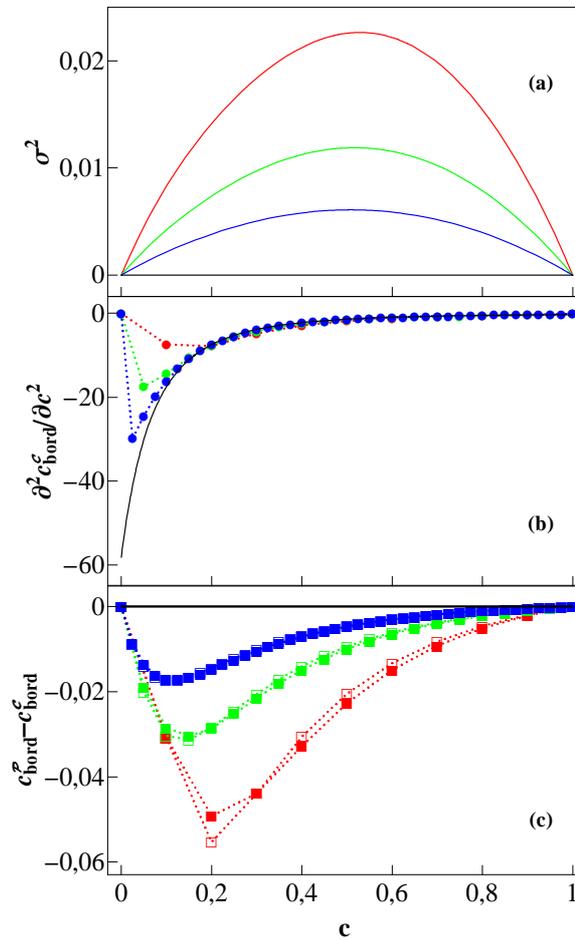


FIG. 2.12: Evolution avec la concentration nominale de la variance de la concentration nominale dans l'ensemble p-GC (a), de la courbure de l'isotherme c_{bord}^c canonique (b), de la différence exacte (symbole plein) et approchée (symbole vide) entre l'ensemble p-GC et l'ensemble canonique de la concentration de bord (c). Les lignes pointillées sont représentées pour aider la lecture. $n = 10$ (rouge), $n = 20$ (vert), $n = 40$ (bleu), $n \rightarrow +\infty$ (noir). $T = 300$ K, $\tau = 46$ meV.

absolue avec la longueur du nanofil et tendent vers 0 lorsque $n \rightarrow \infty$. Ces expressions mettent en évidence le rôle de la ségrégation sur les corrélations chimiques :

- $\chi_{cc}^{\mathcal{C}}$ est indépendant de la valeur de τ . Pour $\tau \neq 0$, $\chi_{bc}^{\mathcal{C}} = \chi_{cc}^{\mathcal{C}} \times f[\tau, c]$ et $\chi_{bb}^{\mathcal{C}} = \chi_{bc}^{\mathcal{C}} \times f[\tau, c] = \chi_{cc}^{\mathcal{C}} \times f^2[\tau, c]$ où $f[\tau, c] = \frac{e^{\beta\tau}}{(1-c+ce^{\beta\tau})^2}$.
- les susceptibilités sont indépendantes des sites considérés et égales à $\chi_{cc}^{\mathcal{C}}$ en l'absence de ségrégation ($\tau = 0$). Cela signifie que même pour des espèces indiscernables ($V = 0$) l'ensemble canonique introduit des corrélations chimiques induites par la contrainte de composition que l'on peut relier aux propriétés de la loi hypergéométrique.

De plus on peut remarquer que pour $c = 1/(1 + e^{\beta\tau/2})$, $n\chi_{bb}^{\mathcal{C}} = n\chi_{bc}^{\mathcal{C}} = n\chi_{cc}^{\mathcal{C}} = -\beta/(4 \cosh \frac{\beta\tau}{4}) \forall n$. Pour les faibles (resp. fortes) concentrations, *i.e.* pour $c < 1/(1 + e^{\beta\tau/2})$ (resp. $c > 1/(1 + e^{\beta\tau/2})$), on a alors $|\chi_{bb}^{\mathcal{C}}| > |\chi_{bc}^{\mathcal{C}}| > |\chi_{cc}^{\mathcal{C}}|$ (resp. $|\chi_{cc}^{\mathcal{C}}| > |\chi_{bc}^{\mathcal{C}}| > |\chi_{bb}^{\mathcal{C}}|$) du fait de l'enrichissement préférentiel des sites de bord (resp. de coeur).

La formule (2.9) montre que le comportement de $c_{AB}^{\mathcal{C}}$ dépend de la valeur de c . Pour $c > \frac{2-e^{\beta\tau}}{3(1-e^{\beta\tau})}$ (resp. $c < \frac{2-e^{\beta\tau}}{3(1-e^{\beta\tau})}$), $c_{AB}^{\mathcal{C}}$ augmente (resp. diminue) avec n et tend vers $c(1-c)$ à la limite thermodynamique.

2.3 Influence de la température

2.3.1 Limite haute température

Une variation de la température entraîne une variation de l'importance relative de la contribution des termes énergétiques et des termes entropiques dans la fonction de partition. L'étude de l'équilibre aux limites haute et basse températures est riche d'enseignement car elle permet d'isoler l'effet entropique (à la limite haute température) ou l'effet énergétique (à basse température). Commençons par étudier la limite haute température.

Les équations des isothermes des sites de bord et des sites de coeur en fonction de la concentration nominale dans les deux ensembles (1.44) et (1.53) montrent que $c_p^{\mathcal{E}} \rightarrow c^{\mathcal{E}}$ lorsque $T \rightarrow +\infty$ (*i.e.* lorsque $\beta \rightarrow 0$), quel que soit l'ensemble statistique considéré. Cela vient du fait qu'à la limite haute température la contribution énergétique des paires est négligeable devant l'effet de l'entropie et tous les sites sont équivalents quel que soit leur nombre de liaisons. Il n'y a donc pas de différence entre les isothermes $c_p^{\mathcal{E}}[c^{\mathcal{E}}]$ des ensembles

canonique et p-GC.

Etudions maintenant les isothermes $c[\Delta\mu]$. Dans l'ensemble p-GC, pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, lorsque la température tend vers l'infini, la concentration de l'ensemble des sites tend vers $1/2$ (voir (1.51)). Pour atteindre des concentrations différentes de $1/2$, il faut que $\Delta\mu$ diverge. Il devient alors judicieux de représenter l'isotherme $c[\beta\Delta\mu]$ lorsque $\beta \rightarrow 0$.

La limite de la relation (1.52) nous permet d'obtenir l'isotherme p-GC dans la limite haute température :

$$\beta\Delta\mu^{\mathcal{P}[n,c^{\mathcal{P}}]} = \ln \left[\frac{c^{\mathcal{P}}}{1 - c^{\mathcal{P}}} \right] \quad (2.10)$$

La limite de la relation (1.47) nous permet d'obtenir l'isotherme canonique :

$$\beta\Delta\mu^{c[n,c]} = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{c}{1-c} \frac{c + 1/n}{1 - c + 1/n} \right] \quad (2.11)$$

Ces isothermes sont représentées sur la figure 2.13 pour un nanofil de $n = 10$ atomes.

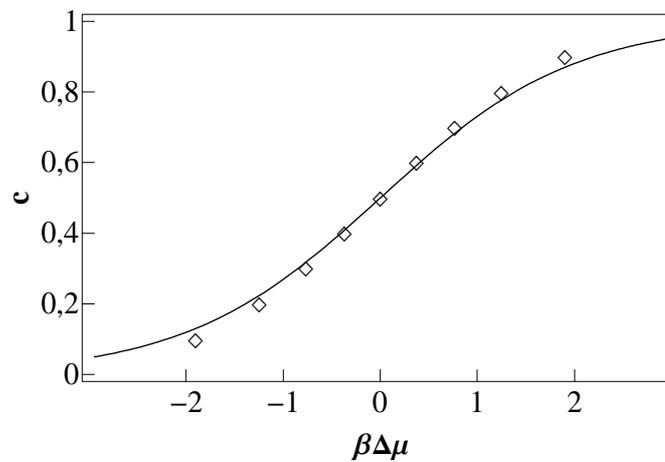


FIG. 2.13: Evolution de la concentration nominale en fonction de $\beta\Delta\mu$ à la limite haute température dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (losanges). $n = 10$, $\tau = 46$ meV.

Même à la limite haute température, l'isotherme canonique est encore une fois plus raide que l'isotherme p-GC. Pour bien comprendre cette différence il faut étudier la DEC.

Tous les sites ayant la même concentration, la composition du nanofil est une somme de variables aléatoires de Bernoulli indépendantes et identiquement distribuées (i.i.d.) et suit

donc une loi binomiale :

$$\rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} = \binom{n}{n_A} (c^{\mathcal{P}})^{n_A} (1 - c^{\mathcal{P}})^{n - n_A} \quad (2.12)$$

La variance de la DEC vaut :

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} c^{\mathcal{P}} (1 - c^{\mathcal{P}}) \quad (2.13)$$

Cette expression est bien cohérente avec l'équation (1.55). La variance de la DEC est représentée sur la figure 2.14.

La variance est parfaitement symétrique en $c^{\mathcal{P}}$, elle est maximale lorsque la concentration moyenne vaut $c^{\mathcal{P}} = 1/2$, elle vaut alors $\sigma_{\max}^2 = 1/(4n)$. Cette courbe de la variance est relativement proche de celle obtenue pour $T = 300$ K (fig. 2.8a) puisque pour $n = 10$, $\sigma_{\max}^2 = 0,022$ ce qui est proche de la valeur maximale à la limite haute température $1/(4n) = 0,025$.

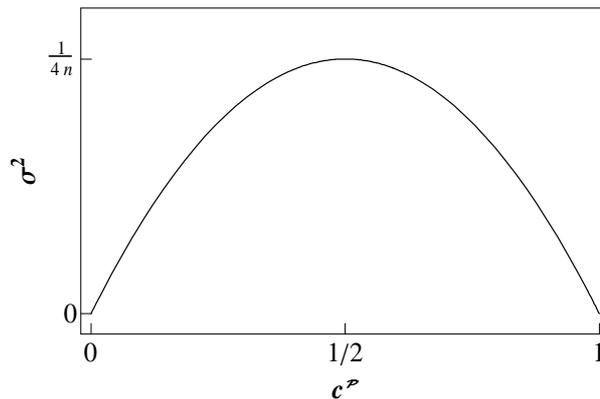


FIG. 2.14: Evolution de la variance de la DEC en fonction de la concentration à la limite haute température. $n = 10$, $\tau = 46$ meV.

La différence entre $\beta\Delta\mu^{\mathcal{P}}$ et $\beta\Delta\mu^{\mathcal{C}}$, qui provient de l'asymétrie de la DEC, est caractérisée de manière exacte par la formule (2.1). La figure 2.15 présente l'écart $\beta(\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}}) = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(1-c)(1-c+1/n)}{c(c+1/n)} \right]$ en fonction de la concentration.

Nous retrouvons des caractéristiques très proches de celles de la figure 2.2. Nous voyons aussi qu'à la limite très haute température, comme les atomes A et les atomes B sont énergétiquement équivalents, $\beta(\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}})$ est parfaitement symétrique en concentration :

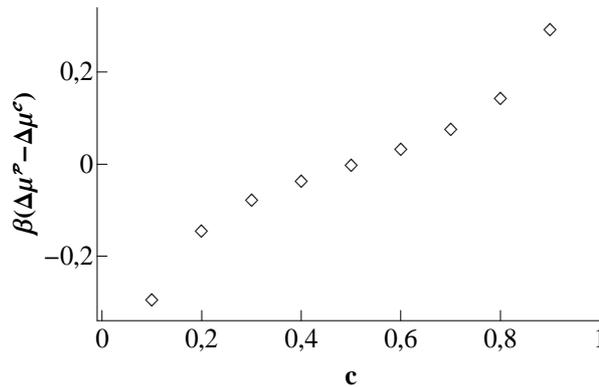


FIG. 2.15: Variation de $\beta (\Delta\mu^{\mathcal{P}} - \Delta\mu^{\mathcal{C}})$ en fonction de la concentration nominale à la limite haute température. $n = 10$, $\tau = 46$ meV.

$\Delta\mu^{\mathcal{P}[c]} - \Delta\mu^{\mathcal{C}[c]} = -(\Delta\mu^{\mathcal{P}[1-c]} - \Delta\mu^{\mathcal{C}[1-c]})$ alors qu'à $T = 300$ K cette symétrie n'était qu'approchée. Pour $c_p^{\mathcal{C}} = c^{\mathcal{C}}$, la courbure $\frac{\partial^2 c_p^{\mathcal{C}[n,c]}}{\partial c^2}$ est nulle donc l'écart entre les isothermes de ségrégation des deux ensembles statistiques est nul.

Que se passe-t-il pour une concentration de paire $c_{A_i A_j}$? Rappelons qu'à haute température tous les sites de la chaîne sont équivalents. La concentration de la paire AA sur les sites i et j est donc indépendante des sites considérés : $c_{A_i A_j} = c_{AA}$. Dans l'ensemble p-GC, $c_{AA}^{\mathcal{P}} = c^2$ car les facteurs d'occupation des différents sites sont indépendants les uns des autres. Dans l'ensemble canonique, la concentration de paire AA vaut $c_{AA}^{\mathcal{C}} = \frac{n_A}{n} \frac{n_A-1}{n-1} = c \left(\frac{n-c-1}{n-1} \right)$. Le terme $\frac{n_A}{n}$ correspond à la probabilité d'avoir un atome A sur un site donné. Une fois que l'on sait qu'il y a un atome A sur un site donné, il ne reste plus que $n_A - 1$ atomes de A à répartir sur $n - 1$ sites. Le terme $\frac{n_A-1}{n-1}$ correspond donc à la probabilité d'avoir un atome A sur un deuxième site sachant qu'il y a un atome A sur un premier site. La concentration de paire ne sera donc pas la même à la limite haute température entre l'ensemble canonique et l'ensemble p-GC. La concentration de paire homoatomique est moins importante dans l'ensemble canonique. Nous retrouvons bien le fait que l'ensemble canonique favorise les paires hétéroatomiques comparativement à l'ensemble p-GC.

A l'aide de (2.13) il est aisé de montrer que la formule (2.4) est exacte pour la concentration de paire à la limite haute température.

2.3.2 Etats de base

L'étude des états de base (à $T = 0$ K) permet d'éliminer l'effet de l'entropie. L'équilibre est alors caractérisé par la (ou les) configuration(s) de plus basse énergie.

Le calcul des limites pour $T \rightarrow 0$ K des formules (1.52) et (1.47) permet d'obtenir l'isotherme de la concentration nominale $c^{\mathcal{E}}$ en fonction de $\Delta\mu$ pour les deux ensembles statistiques (figure 2.16a). Le calcul des limites des formules (1.53) et (1.44) permet d'obtenir les états de base des isothermes de ségrégation et des concentrations de paire en fonction de la concentration nominale. Ces isothermes sont représentées sur la figure (2.16b et c).

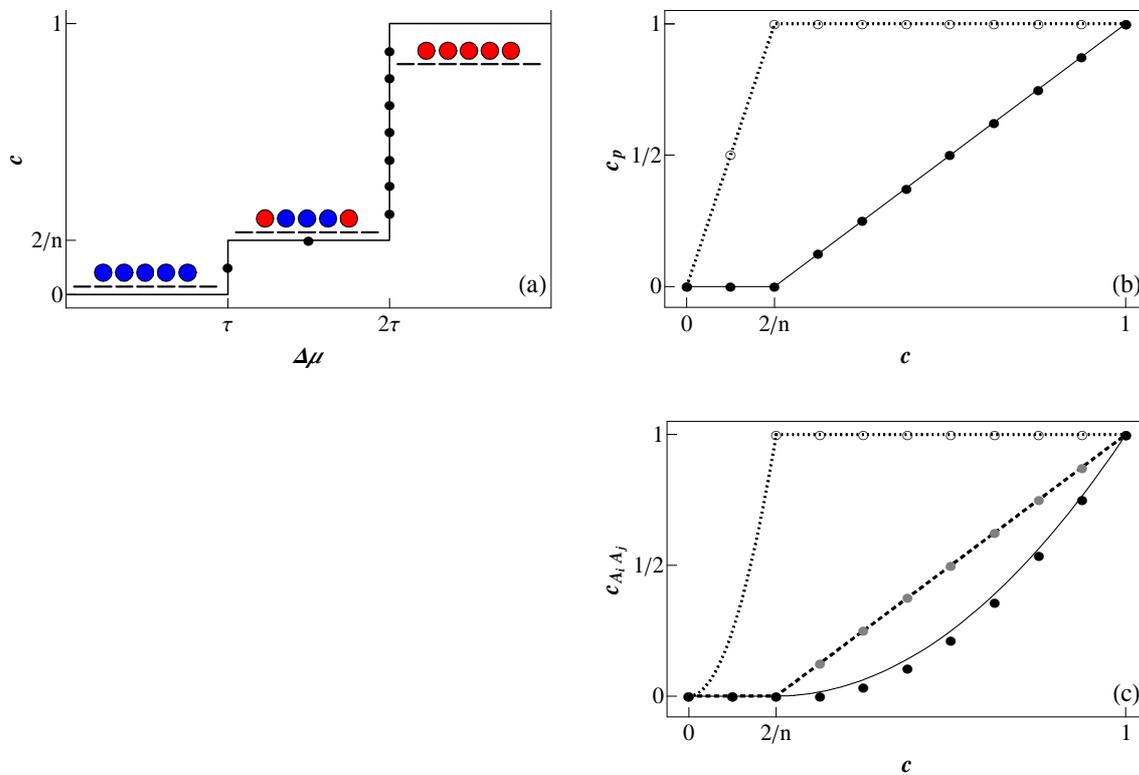


FIG. 2.16: Représentation des états de base d'un alliage formant une solution solide idéale dans l'ensemble canonique (symboles) et dans l'ensemble p-GC (traits). Isotherme $c^{\mathcal{E}} = f[\Delta\mu]$ (a). Les configurations correspondantes sont représentées schématiquement pour un nanofil de 5 atomes. Isotherme des concentrations des sites de bord $c_{bord}^{\mathcal{E}}(c)$ (cercles, pointillé) et de cœur $c_{cœur}^{\mathcal{E}}(c)$ (points, trait continu) (b). Evolution avec la concentration nominale des concentrations de paires $c_{bb}^{\mathcal{E}}$ (cercles, pointillé), $c_{bc}^{\mathcal{E}}$ (disques gris, tireté), $c_{cc}^{\mathcal{E}}$ (disques noirs, trait continu) (c). $n = 10$, $\tau = 46$ meV.

Cette figure montre que les isothermes $c[\Delta\mu]$ des deux ensembles sont identiques à 0 K. Cela est bien cohérent avec la formule (2.1).

Lorsque $2\tau - \Delta\mu$ est inférieur (resp. supérieur) à 0, il est énergétiquement favorable que les sites de cœur soient occupés par des atomes A (resp. B). De même, lorsque $\tau - \Delta\mu$ est inférieur (resp. supérieur) à 0, l'occupation des sites de bord par des atomes A (resp. B) est énergétiquement favorable. Ainsi, du fait de la présence d'une liaison coupée pour les sites de bord, la transition $B \rightarrow A$ ne se fait pas pour la même valeur de $\Delta\mu$ pour les sites de cœur et pour les sites de bord. En conséquence, il existe trois états de base :

- pour $\Delta\mu < \tau$, le nanofil est pur B ,
- pour $\tau < \Delta\mu < 2\tau$, le nanofil présente une configuration cœur (pur B) coquille (pure A),
- pour $\Delta\mu > 2\tau$, le nanofil est pur A

Les isothermes $c_p[c]$ et $c_{A_i A_j}[c]$ (2.16b et c) permettent de détailler les transitions $B \rightarrow A$ en $\Delta\mu = \tau$ et en $\Delta\mu = 2\tau$ pour $T = 0^+$ (*i.e.* lorsque T est très proche de 0 K). Pour bien interpréter ces isothermes, il est nécessaire de préciser qu'à $T = 0$ K, pour $\Delta\mu = 2\tau$ et dans l'ensemble p-GC, l'énergie du nanofil est indépendante de la configuration du cœur. Toutes les configurations pour lesquelles les sites de bord sont occupés par des atomes A sont équiprobables. La concentration nominale moyenne du nanofil est alors fixée et vaut $c^{\mathcal{P}} = \frac{1}{n} \left(2 + \frac{n-2}{2}\right)$. Les concentrations intermédiaires, $\frac{2}{n} < c^{\mathcal{P}} < \frac{1}{n} \left(2 + \frac{n-2}{2}\right)$ et $\frac{1}{n} \left(2 + \frac{n-2}{2}\right) < c^{\mathcal{P}} < 1$ ne sont alors pas accessibles. En revanche, pour $T = 0^+$ K, en faisant varier $\Delta\mu$ pour des valeurs très proches de 2τ , il est possible de contrôler la concentration nominale du nanofil. L'isotherme $c_p[c]$ (Fig. 2.16b) met en évidence que, tant que les sites de bord ne sont pas purs A , les sites de cœur sont purs B . De même, si les sites de cœur ne sont pas purs B , les sites de bord sont nécessairement purs A . En augmentant la concentration nominale du nanofil, il y a un enrichissement en atomes A successif des sites de bord puis des sites de cœur.

Nous voyons que les concentrations de site des deux ensembles statistiques sont identiques contrairement aux concentrations de paire. Pour comprendre cet écart sur les concentrations de paire, étudions la variance de la DEC (Fig. 2.17). Nous distinguons deux régimes :

- pour $0 < c < 2/n$, les sites de cœur sont purs B et seuls les sites de bord peuvent être

occupés par un atome A . D'après la relation de conservation de la matière (1.10), la concentration des sites de bord vaut : $c_{bord}^{\mathcal{P}} = \frac{n c^{\mathcal{P}}}{2}$. Nous avons alors $n_A = n_{Abord}$ qui est la somme de 2 variables de Bernoulli i.i.d. et qui suit donc une loi binomiale : $\rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} = \binom{2}{n_A} (c_{bord}^{\mathcal{P}})^{n_A} (1 - c_{bord}^{\mathcal{P}})^{2 - n_A}$. La variance de la DEC vaut alors $\sigma^2 = 2 \frac{n c^{\mathcal{P}}}{2n^2} \left(1 - \frac{n c^{\mathcal{P}}}{2}\right) = \frac{n c^{\mathcal{P}} (2 - n c^{\mathcal{P}})}{2n^2} = \frac{c^{\mathcal{P}} (2/n - c^{\mathcal{P}})}{2}$.

- pour $2/n < c < 1$, les sites de bord sont purs A et seuls les sites de cœur peuvent être occupés par un atome B . D'après la relation de conservation de la matière (1.10), la concentration des sites de cœur vaut : $c_{cœur}^{\mathcal{P}} = \frac{n c - 2}{n - 2}$. Alors $n_A = 2 + n_{Acœur}$ qui suit une loi binomiale : $\rho_{n_A}^{\mathcal{P}[n, c^{\mathcal{P}}]} = \binom{n-2}{n_A-2} (c_{cœur}^{\mathcal{P}})^{n_A-2} (1 - c_{cœur}^{\mathcal{P}})^{n - n_A}$. La variance de la DEC vaut alors $\sigma^2 = \frac{(n-2)}{n^2} c_{cœur}^{\mathcal{P}} (1 - c_{cœur}^{\mathcal{P}}) = \frac{(nc^{\mathcal{P}} - 2)(1 - c^{\mathcal{P}})}{n(n-2)}$.

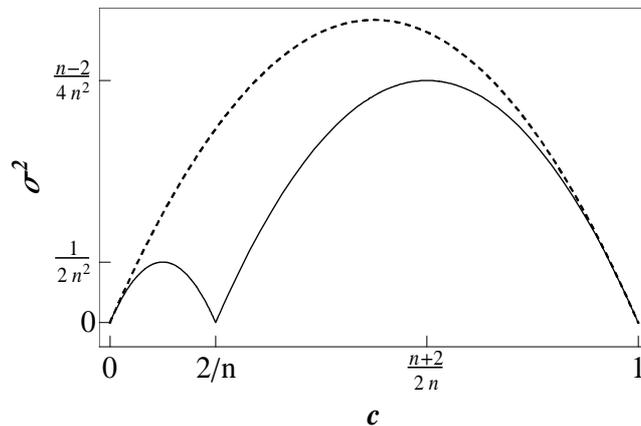


FIG. 2.17: Evolution avec la concentration nominale, de la variance de la DEC dans l'ensemble p-GC à l'état de base (trait continu) et à la limite haute température (tireté). $\tau = 46$ meV, $n = 10$.

Pour comprendre les écarts entre les ensembles, nous pouvons encore une fois faire appel à la formule Delta (2.4) qui est exacte pour l'état de base pour les grandeurs étudiées ici. Les concentrations de site sont identiques dans les deux ensembles car la courbure des isothermes est nulle exceptée en $c = 2/n$ or pour cette valeur de c la variance est nulle. En revanche, pour les concentrations de paire c_{bb} et c_{cc} , les isothermes présentent des courbures non nulles pour d'autres concentrations que $c = 2/n$. Il y a donc un écart entre les ensembles statistiques. Cet écart est particulièrement important en $c = 1/n$ pour c_{bb} puisque la courbure de l'isotherme est très importante. Dans l'ensemble canonique nous avons alors $c_{bb}^{\mathcal{C}} = 0$ alors que dans

l'ensemble p-GC $c_{bb}^P = 1/4$.

Pour un alliage formant une solution solide idéale, nous avons montré que pour les fortes concentrations nominales, les fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC sont quasiment aussi fortes à $T = 0$ K qu'à haute température. Ces fluctuations sont en revanche fortement diminuées pour des concentrations proches de $c = 2/n$ puisqu'à l'état de base, pour pouvoir remplir les sites de cœur il faut que tous les sites de bord soient occupés. L'effet de ces fluctuations n'est pas visible sur le profil de concentration de site mais il est visible sur les concentrations de paire.

2.3.3 Températures intermédiaires

Nous souhaitons maintenant étudier plus en détail les variations de la ségrégation avec la température pour des températures intermédiaires. Une variation de la température fait varier les grandeurs d'équilibre par l'intermédiaire du paramètre $\underline{\tau} = \frac{\tau}{kT}$. Il est alors judicieux d'étudier les variations des grandeurs d'équilibre en fonction de $\underline{\tau}$ puisque deux systèmes qui ont des valeurs différentes de τ et de T vérifient le même équilibre s'ils ont la même valeur de $\underline{\tau}$.

Pour alléger ce manuscrit, nous nous limitons à l'étude des concentrations des sites de bord. Les concentrations des sites de cœur peuvent être déterminées directement à partir des concentrations de bord et de la concentration nominale.

Dans l'étude de l'équilibre dans les limites basse et haute température, nous avons mis en évidence qu'il existe des concentrations nominales pour lesquelles l'équilibre présente une irrégularité. Pour compléter notre étude en température, nous allons étudier les variations avec $\underline{\tau}$ des grandeurs d'équilibre pour ces concentrations nominales. Nous allons donc considérer les 3 concentrations non pures qui correspondent aux extrema de la variance de la DEC en fonction de la concentration pour l'état de base :

- $c = 1/n$ à laquelle nous associerons la couleur bleue,
- $c = 2/n$ à laquelle nous associerons la couleur magenta,
- $c = \frac{n+2}{2n}$ à laquelle nous associerons la couleur rouge.

La figure 2.18 présente l'évolution de la concentration de bord canonique et p-GC en fonction de $\underline{\tau}$ pour ces 3 concentrations.

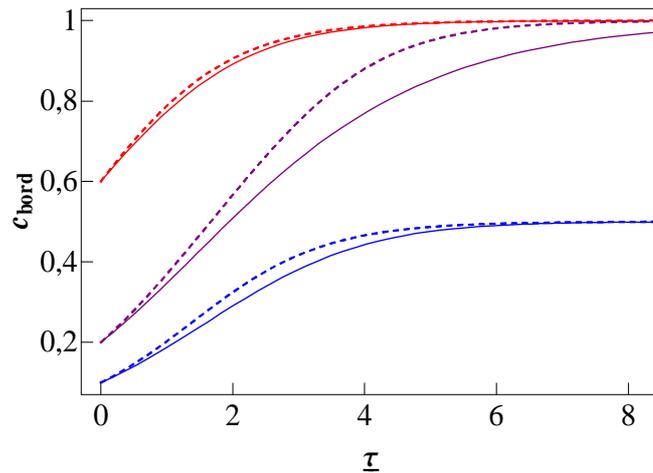


FIG. 2.18: Evolution de la concentration de bord avec $\underline{\tau}$. Ensemble canonique : tireté, ensemble pGC : continu. $c = 0,1$ (bleu), $c = 0,2$ (violet), $c = 0,6$ (rouge). $n = 10$.

Nous constatons que quels que soient la concentration nominale et l'ensemble statistique considérés, la concentration de bord croît de manière monotone lorsque $\underline{\tau}$ augmente (*i.e.* lorsque la température diminue). Un calcul simple de la dérivée de la concentration de bord en fonction de la température (à concentration constante) permet de généraliser ce résultat à l'ensemble des concentrations nominales. La concentration de bord est toujours plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. Comme attendu, à la limite haute température (*i.e.* en $\underline{\tau} = 0$), la concentration de bord tend vers la concentration nominale alors qu'à la limite basse température la concentration de bord tend vers 1 pour $c \geq 2/n$ et vers 0,5 pour $c = 1/n$.

La figure 2.19a présente l'évolution de la variance de la DEC avec T . Pour une valeur de c fixée, la variance de la DEC diminue de manière monotone avec T quelle que soit la valeur de $\underline{\tau}$. Si les variations de la variance avec la température sont relativement importantes pour les faibles concentrations, elles le sont moins pour les fortes concentrations. La figure 2.19b présente les variations de la courbure de l'isotherme $c_{bord}^{\mathcal{C}}[c]$. Du fait de la ségrégation, cette isotherme est concave et la courbure est négative quelles que soient la concentration et la température. Pour toutes les concentrations nominales différentes de $c = 2/n$, la courbure est nulle pour l'état de base. En partant de cet état de base et en augmentant T , la concavité augmente, passe par un maximum puis tend vers 0 à la limite haute température. En $c = 2/n$,

la concavité diminue de manière monotone avec la température. La figure 2.19c présente l'écart des concentrations de bord entre l'ensemble p-GC et l'ensemble canonique. La formule (2.4) donne une bonne estimation de cet écart. La différence entre les ensembles p-GC et canonique peut donc bien être interprétée à l'aide de la variance de la DEC et de la courbure de l'isotherme $c_{bord}^{\mathcal{C}}[c]$ quelle que soit la température. Pour les fortes concentrations, comme les variations de la variance avec la température sont moins marquées que les variations de la courbure, les variations de l'écart $c_{bord}^{\mathcal{P}[n,c^{\mathcal{P}}]} - c_{bord}^{\mathcal{C}[n,c^{\mathcal{P}}]}$ avec la température sont principalement dues aux variations de la courbure (et donc au phénomène de ségrégation). En revanche pour $c = 2/n$, l'effet de la variation de la variance est important et permet d'expliquer que l'écart soit nul pour l'état de base.

L'écart maximal observé sur la concentration de bord est supérieur à 0,1 en valeur absolue. Cet écart est très important si on se place du point de vue de l'espèce B puisque la concentration de B en bord d'amas vaut alors 0,22 dans l'ensemble canonique et 0,33 dans l'ensemble p-GC (soit une augmentation de 50%). Cela montre l'importance du choix de l'ensemble statistique pour simuler un système de petite taille.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié en détail la composition chimique à l'équilibre d'un nanofil constitué d'un alliage $A_c B_{1-c}$ formant une solution solide idéale. Du fait que $V = 0$, seuls les deux sites de bord du nanofil sont le siège d'une ségrégation en l'un des éléments, tous les autres sites ayant même concentration.

Les grandeurs d'équilibre d'un nanofil dépendent de l'ensemble statistique considéré même pour un alliage formant une solution solide idéale. Il est donc crucial de pouvoir bien préciser les conditions expérimentales d'observation, pour réaliser les simulations dans le même ensemble statistique et comparer les résultats expérimentaux aux résultats théoriques. Pour un nanofil chimiquement isolé, l'ensemble canonique est pertinent alors que l'ensemble p-GC est adapté pour un nanofil en équilibre avec un réservoir ou un ensemble de nanofils en équilibre chimique.

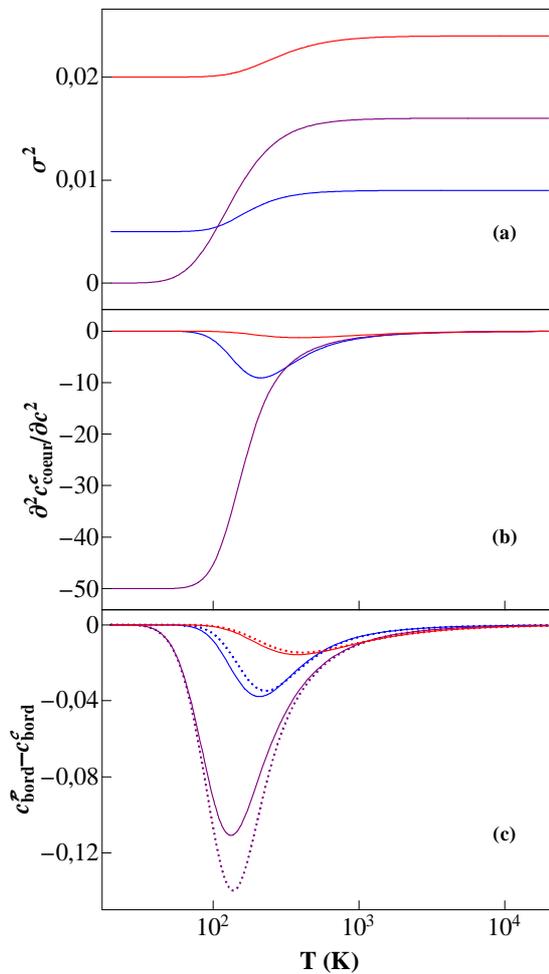


FIG. 2.19: Évolution avec T de la variance de la DEC (a), de la courbure de l'isotherme canonique $c_{\text{bord}}^c [c]$ (b), de la différence de concentration de bord entre l'ensemble p-GC et l'ensemble canonique déterminée de manière exacte (continu) et à l'aide de la formule (2.8) (pointillé). $c = 0,1$ (rouge), $c = 0,2$ (violet), $c = 0,6$ (bleu). $n = 10$, $\tau = 46$ meV.

Nous avons montré que les isothermes $c[\Delta\mu]$ et $c_p[\Delta\mu]$ sont plus raides dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. La ségrégation caractérisée par $c_{bord} - c_{coeur}$ est également plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. Le fait de fixer la composition du nanofil dans l'ensemble canonique conduit à la présence de corrélations chimiques d'occupation des sites qui sont quantifiées à l'aide des susceptibilités. Ces corrélations favorisent les paires hétéroatomiques. Dans l'ensemble p-GC les sites étant décorrélés, les susceptibilités sont nulles. La concentration d'interface AB est donc plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC.

L'écart entre les deux ensembles d'une grandeur d'équilibre peut être estimé avec la méthode Delta qui consiste à faire un développement au second ordre d'une fonction d'une variable aléatoire autour de sa valeur moyenne. La différence entre les deux ensembles est proportionnelle à la variance des fluctuations de concentration de l'ensemble p-GC et à la courbure de l'isotherme canonique de la grandeur considérée. Cette différence :

- diminue avec une augmentation de la longueur de la chaîne ce qui est principalement dû à une diminution des fluctuations de la DEC,
- présente des variations non monotones avec la température qui dépendent de la concentration nominale considérée.

Nous avons mis en évidence que pour une valeur de c fixée la différence $c_{bord} - c$ augmente de manière monotone avec n dans les deux ensembles. La différence $c_{bord} - c_{coeur}$ croît (resp. décroît) de manière monotone pour les faibles (resp. fortes) concentrations nominales avec la longueur dans les deux ensembles. Cependant pour un domaine de concentration intermédiaire, la ségrégation diminue dans l'ensemble canonique alors qu'elle augmente dans l'ensemble p-GC.

Ce travail se poursuit par l'étude de la chaîne finie à tendance à l'ordre homoatomique (*i.e.* $V < 0$), où à basse température les écarts des isothermes entre les deux ensembles thermodynamiques se révèlent encore plus importants.

Chapitre 3

ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE

Nous avons montré dans le chapitre 2 que la ségrégation est plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC pour un alliage formant une solution solide idéale. Du fait de la dimension finie, la contrainte en composition introduit des corrélations d'occupation des sites dans l'ensemble canonique, alors que les sites sont décorrélés dans l'ensemble p-GC en raison des fluctuations en concentration. L'écart sur une grandeur d'équilibre entre les deux ensembles est lié à l'amplitude des fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC et à la courbure de l'isotherme canonique considérée.

Dans ce chapitre, nous présentons le comportement d'un nanofil allié dans le cas d'un alliage à tendance à la démixtion ou à la séparation de phase (*e.g.* Ag-Cu, Co-Cu, Au-Co, Ag-Ni, Au-Pt [51]), avec la même problématique que celle présentée dans le chapitre précédent. Un alliage à tendance à la démixtion est caractérisé par un paramètre d'interaction de paire V négatif, ce qui signifie qu'il est énergétiquement favorable de créer une paire AA et une paire BB à partir de deux paires AB . On parle donc d'alliage à préférence homoatomique.

Comme précédemment, nous étudions le comportement du nanofil dans les ensembles canonique et p-GC à partir des formules issues du calcul des fonctions de partition (§ 1.2). Nous présentons tout d'abord le comportement à haute température (§ 3.1), où le principal phénomène est la ségrégation. Dans une deuxième partie (§ 3.2) nous abordons les comportements plus complexes à plus basse température. Rappelons que pour un système infini à 2 ou 3 dimensions, la préférence homoatomique induit une transition de phase aux faibles températures et conduit à une démixtion des deux éléments. Dans le cas d'un système unidimensionnel infini avec des interactions à courte distance il ne peut pas y avoir de transition de phase (à une température non nulle)¹. Cependant du fait de la longueur finie des nano-

¹Notre système ne présentant pas de transition de phase, par la suite pour ne pas induire en erreur le lecteur nous avons choisi de parler d'alliage à préférence à l'ordre homoatomique et non à tendance à la démixtion ou à la séparation de phase.

fil, leur équilibre présente des similitudes frappantes avec les transitions de phase. Ainsi F. Lequien a montré qu'à basse température, la préférence homoatomique induit une DEC bimodale [40]. Nous nous proposons d'étudier cette bimodalité en donnant une caractérisation des deux modes de la DEC et en déterminant les températures et les compositions limites pour lesquelles cette bimodalité est observée.

3.1 Haute température

Nous avons choisi les paramètres τ et V qui permettent de reproduire la ségrégation superficielle et la préférence homoatomique de l'alliage Ag_cCu_{1-c} [40] : $\tau = 46$ meV (valeur utilisée dans le chapitre précédent) et $V = -30$ meV car cet alliage a fait l'objet de nombreuses études [25, 27, 28, 56]. Nous nous plaçons à relativement haute température (500 K). Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour $V = 0$.

Contrairement au chapitre précédent nous commençons par présenter l'évolution de la concentration d'interface en fonction de la concentration (figure 3.1). Lorsque V est négatif, l'énergie interne d'un nanofil augmente avec le nombre n_{AB} de liaisons AB . Ainsi les configurations pour lesquelles n_{AB} est grand sont énergétiquement désavantagées. Plus V est négatif, plus la concentration d'interface AB dans le nanofil est faible, et ce quels que soient l'ensemble statistique et la concentration considérés.

3.1.1 Isothermes

Les isothermes $c[\Delta\mu]$ des 2 ensembles sont présentées sur la figure 3.2. On observe que l'isotherme canonique est plus raide que celle du p-GC quel que soit V . La diminution de c_{AB} permet d'expliquer la différence de pente entre les isothermes $c[\Delta\mu]$ obtenues pour $V = 0$ et $V < 0$. Lorsque V est négatif, l'isotherme est plus raide que pour V nul car les concentrations intermédiaires (proches de 0,5) qui comprennent en moyenne plus de liaisons AB , sont défavorisées (figure 3.2).

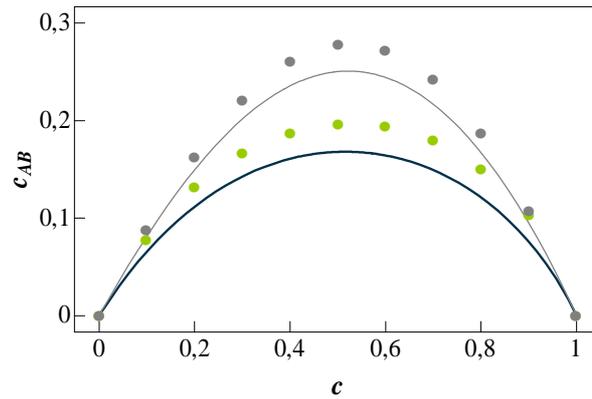


FIG. 3.1: Concentration d'interface AB en fonction de la concentration nominale dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (points). $V = 0$ (gris), $V = -30$ meV (couleur). $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV.

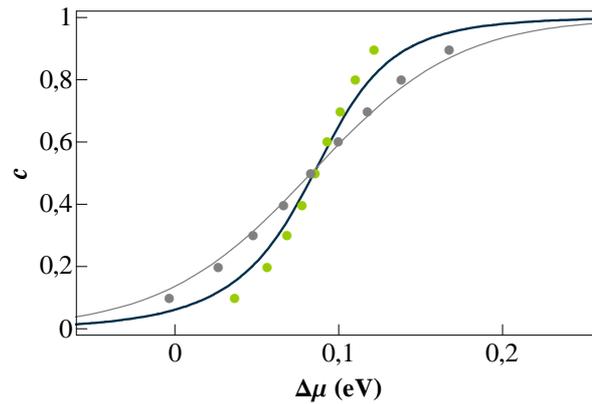


FIG. 3.2: Evolution de la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (points). $V = 0$ (gris), $V = -30$ meV (couleur). $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV.

Considérons maintenant les isothermes de ségrégation $c_p[c]$ et $c_p[\Delta\mu]$ (fig. 3.3). Pour une valeur de c (resp. de $\Delta\mu$) fixée, la concentration des sites de bord est plus élevée que celle des seconds sites, 3èmes... pour les deux ensembles. Contrairement au cas $V = 0$, la concentration n'est plus identique pour tous les sites de coeur. La figure 3.3a montre qu'aux faibles valeurs de la concentration nominale, la concentration des sites de bord pour $V < 0$

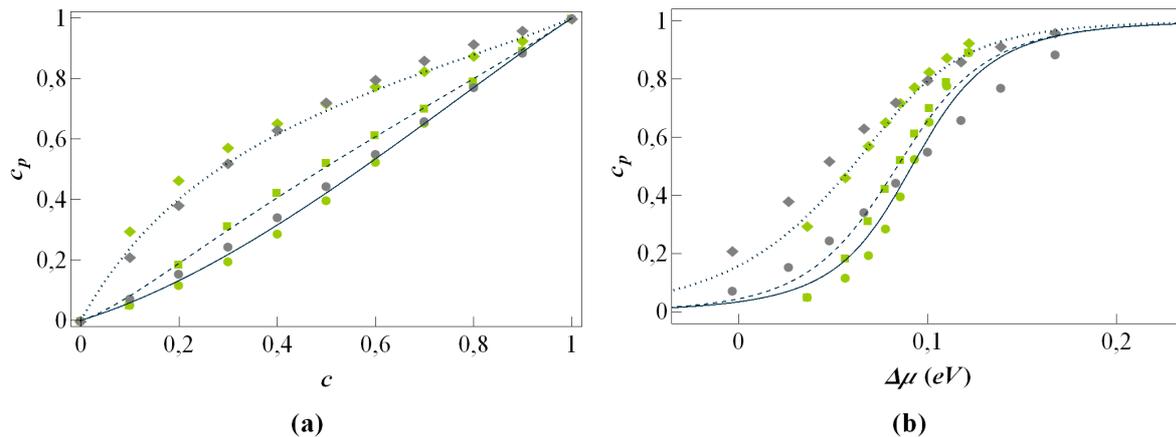


FIG. 3.3: Evolution des isothermes de ségrégation en fonction de la concentration nominale (a) et de $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles canonique (symboles) et p-GC (traits). c_1^c (losange), c_2^c (carré), c_5^c (point), c_1^p (pointillé), c_2^p (tireté), c_5^p (continu). $V = 0$ (gris), $V = -30$ meV (couleur). $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV. Les concentrations c_2^c et c_5^c sont confondues dans le cas $V = 0$. Les isothermes p-GC pour $V = 0$ ne sont pas représentées.

est supérieure à celle pour $V = 0$. Ce comportement s'inverse pour $c > 0,5$. On retrouve ce résultat sur la figure 3.3b lorsque les isothermes sont représentées en fonction de $\Delta\mu$. Dans ce cas on observe que chacune des isothermes de ségrégation est plus raide dans le cas $V < 0$ que dans le cas $V = 0$.

3.1.2 Profils de concentration, longueur de corrélation

Le tracé des profils de concentration est utile pour quantifier le phénomène de ségrégation et pour caractériser le mode de convergence vers la concentration volumique. La figure 3.4 compare les profils de concentration obtenus dans les deux ensembles pour V négatif et pour V nul. Quel que soit l'ensemble statistique, la concentration n'est plus homogène sur les sites de cœur et la ségrégation ne se limite maintenant plus aux uniques sites de bord. L'effet de surface et l'effet d'alliage conduisent à l'enrichissement en atome A du site de bord et à celui du site immédiatement voisin car les liaisons homoatomiques sont favorisées en 1^{ers} voisins, qui lui-même entraîne un enrichissement moins important du site suivant et ainsi de suite. La préférence à l'ordre homoatomique entraîne ainsi un amortissement du

profil de concentration entre les sites de bord et les sites au centre du nanofil. Dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams, cet amortissement est caractérisé à l'aide d'une loi de puissance gouvernée par la longueur d'amortissement. Dans l'annexe F, nous montrons que pour un nanofil de dimension finie, le profil de concentration ne vérifie pas une loi de puissance et que la longueur d'amortissement est plus difficile à définir.

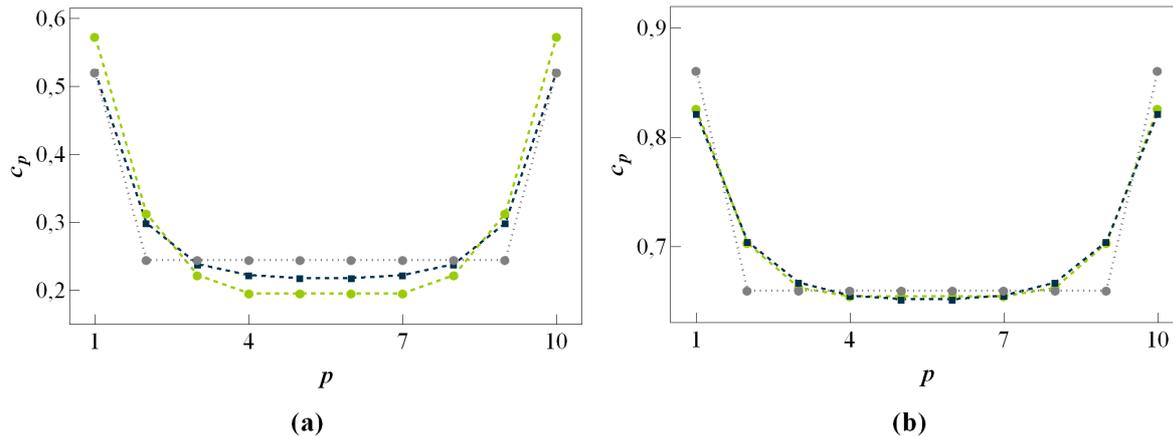


FIG. 3.4: Profils de concentration pour $c = 0,3$ (a) et $c = 0,7$ (b) dans les ensembles p-GC (bleu) et canonique (vert). $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV. Les résultats dans l'ensemble canonique pour $V = 0$ sont rappelés en gris.

L'enrichissement sur les sites de bord par rapport aux sites du centre du nanofil est plus important dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC.

Pour quantifier la ségrégation et étudier l'influence de la concentration nominale, nous représentons l'écart $c_p - c$ entre la concentration d'un site p et la concentration nominale sur la figure 3.5. Tous les sites étant inhomogènes, il est plus simple d'étudier $c_p - c$ que $c_p - c_{coeur}$. On peut remarquer que $c_p - c_{coeur}$ est égal à la différence $(c_p - c) - (c_{coeur} - c)$.

L'enrichissement du bord $c_{bord} - c$ est plus (resp. moins) important pour $V < 0$ que pour $V = 0$ pour les concentrations nominales inférieures (resp. supérieures) à 0,5. De manière similaire, l'appauvrissement du cœur $c_{coeur} - c$ est plus (resp. moins) important pour les faibles (resp. fortes) concentrations nominales.

Nous retrouvons donc le fait que V favorise la ségrégation de l'espèce minoritaire.

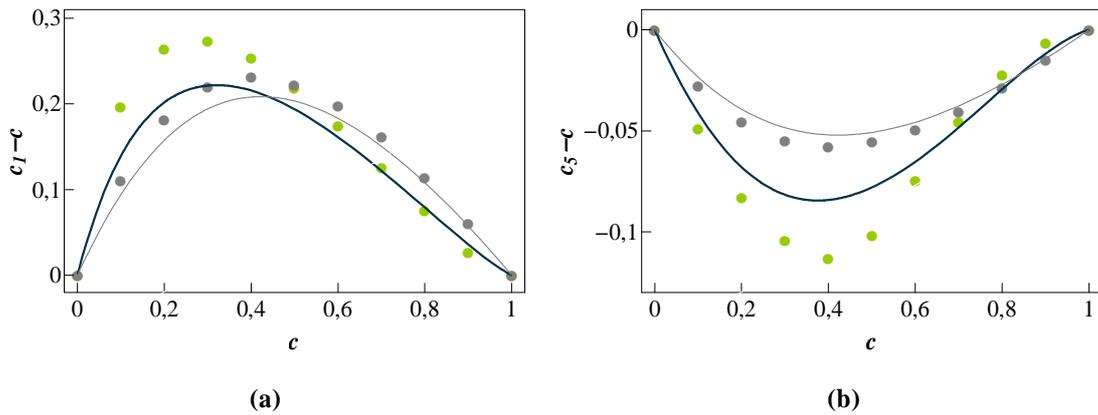


FIG. 3.5: Evolution de $c_1 - c$ (a) et de $c_5 - c$ (b) en fonction de c dans les ensembles canonique (symbole) et p-GC (trait). $V = 0$ (gris), $V = -30$ meV (couleur). $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV.

3.1.3 Susceptibilités

Pour $V < 0$, la présence d'un atome de nature X ($X = A, B$) sur un site donné favorise la présence d'un atome de même nature sur les sites voisins. La préférence à l'ordre homoatomique induit donc des corrélations chimiques entre les différents sites. Rappelons que les sites du coeur du nanofil n'étant plus équivalents, il faut déterminer χ_{ij} pour toutes les paires i et j possibles.

Précisons que pour alléger le manuscrit nous ne présentons pas l'effet de V sur les concentrations de paire c_{ij} puisque celles-ci sont directement liées aux susceptibilités et au profil de concentration par la relation (1.14). La figure 3.6 présente l'évolution avec j de la susceptibilité entre un site i et le site j pour les deux ensembles pour une concentration nominale égale à 0,5.

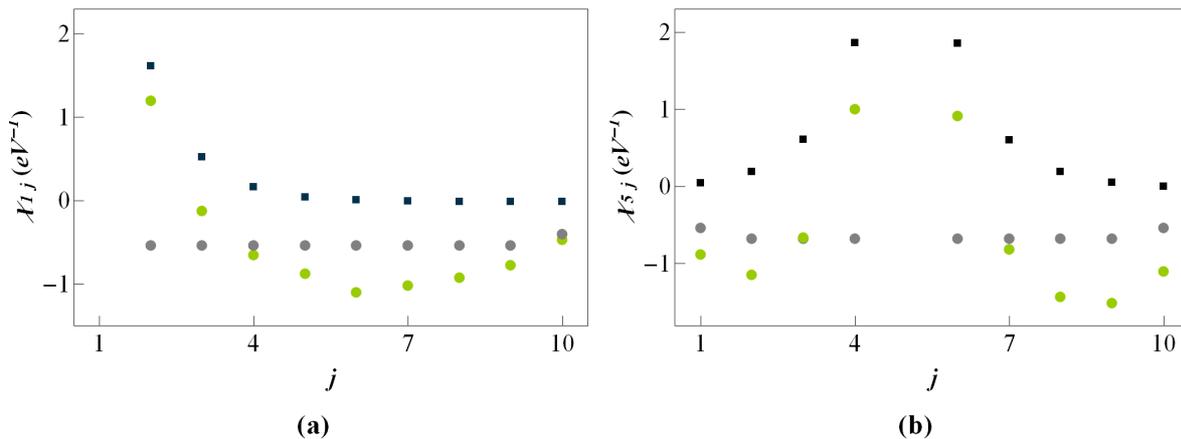


FIG. 3.6: Susceptibilité χ_{ij} entre le site i et le site j en fonction de j avec $i = 1$ (a), $i = 5$ (b), dans les ensembles p-GC (carrés) et canonique (points) pour $c = 0, 5$, $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV. $V = 0$ (gris), $V = -30$ meV (couleur). Les susceptibilités p-GC étant nulles pour $V = 0$ elles ne sont pas représentées.

Contrairement au cas $V = 0$ où les susceptibilités sont nulles dans l'ensemble p-GC, pour $V < 0$, $\chi_{ij}^{\mathcal{P}}$ est positif quels que soient i et j sur toute la gamme de concentration. Cela signifie que la présence d'un atome sur un site favorise la présence d'un atome de même nature sur tous les autres sites du nanofil. De plus on observe que $\chi_{ij}^{\mathcal{P}}$ décroît lorsque la distance entre i et j augmente car plus les sites sont espacés, plus il est probable qu'un atome de nature différente soit placé entre les deux sites.

Dans l'ensemble canonique, $\chi_{ij}^{\mathcal{C}}$ est positif ou négatif en fonction des sites considérés pour $V < 0$ alors que pour V nul les susceptibilités sont toujours négatives (fig. 3.6). Ceci résulte de la compétition entre deux effets. D'une part, la dimension finie et la contrainte de composition favorisent les liaisons hétéroatomiques; d'autre part l'alliage a tendance à former des liaisons homoatomiques. On observe sur la figure 3.6 que pour des sites i et j 1^{ers} voisins l'effet d'alliage l'emporte sur l'effet de la contrainte de composition ($\chi_{i(j=i\pm 1)}^{\mathcal{C}} > 0$), inversement l'effet de la contrainte de composition est plus important que l'effet d'alliage lorsque les sites i et j sont éloignés ($\chi_{i(j\neq i\pm 1)}^{\mathcal{C}} < 0$). Pour des sites i et j séparés d'au moins deux atomes, l'effet de la contrainte de composition est même amplifié par la préférence homoatomique puisque $\chi_{ij}^{\mathcal{C}} [V < 0] < \chi_{ij}^{\mathcal{C}} [V = 0] < 0$. Cela peut sembler surprenant car on

s'attend à ce que les deux effets s'opposent. Mais pour respecter la conservation de la matière, le fait que la présence d'un atome A favorise la présence d'un atome A sur des sites proches doit être compensé et la présence d'un atome A sur un site plus éloigné doit être d'autant plus défavorisée.

Du fait de la ségrégation la présence d'un atome de nature X sur un site donné n'a pas une grande influence sur la nature d'un site de bord qui a des grandes chances d'être occupé par un atome A peu importe la nature de X . Cela conduit à une augmentation de χ_{ij}^C lorsque j s'éloigne de i et que j s'approche d'un bord.

Notons que les susceptibilités permettent d'expliquer pourquoi la ségrégation est plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. Le "contraste" chimique au sein de la chaîne est plus important en canonique qu'en p-GC car la présence d'un atome A sur le bord défavorise (resp. favorise) la présence d'un atome A sur les sites les plus au cœur de la chaîne dans l'ensemble canonique (resp. p-GC).

La tendance à l'ordre homoatomique ($V < 0$) entraîne un changement de la répartition chimique d'équilibre. Nous avons illustré quatre effets. La préférence homoatomique :

- *diminue la concentration d'interface AB dans un nanofil ;*
- *modifie les corrélations chimiques. Dans l'ensemble p-GC, la présence d'un atome de nature donnée sur un site favorise la présence d'atomes de même nature sur tous les autres sites. Cet effet diminue avec la distance entre les sites. Dans l'ensemble canonique, la présence d'un atome de nature donnée sur un site favorise (resp. défavorise) la présence d'atomes de même nature sur les sites proches (resp. éloignés) ;*
- *conduit à un amortissement du profil de concentration ;*
- *favorise la ségrégation de l'espèce minoritaire.*

Bien entendu, nous avons séparé ces phénomènes mais ils ne sont pas indépendants les uns des autres. Nous avons vu que ces effets sont relativement similaires dans les deux ensembles à l'exception des corrélations. Nous allons maintenant nous attacher à comprendre les différences obtenues entre les deux ensembles statistiques.

3.1.4 Ecart entre les ensembles thermodynamiques

Dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale, nous avons présenté une méthode simple pour estimer l'écart entre les deux ensembles thermodynamiques. Nous avons montré que cet écart pour une grandeur Q est proportionnel à la variance de la DEC et à la courbure de l'isotherme $\langle Q \rangle^c [c]$ selon la relation suivante :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[n,c^{\mathcal{P}}]} - \langle Q \rangle^{c[n,c^{\mathcal{P}}]} \approx \frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 \langle Q \rangle^{c[n,c]}}{\partial c^2} \Big|_{c=c^{\mathcal{P}}} \quad (3.1)$$

Les configurations de concentration proche de 0,5 sont moins favorables que les configurations de faible ou de forte concentration puisqu'elles présentent en moyenne un nombre plus élevé de liaisons AB . Cela conduit à une DEC plus large que dans le cas V nul. La figure 3.7a présente la variance de la DEC pour $V = 0$ et $V = -30$ meV. La préférence homoatomique entraîne une augmentation de la variance de la DEC sur toute la gamme de concentration.

La figure 3.7 montre que la formule Delta permet d'avoir une bonne estimation de l'écart entre les ensembles p-GC et canonique. Selon la grandeur observée, l'écart entre les ensembles ne suit pas le même comportement. Par exemple, l'écart sur la concentration de bord est maximal aux faibles concentrations (Fig. 3.7d) alors que l'écart sur la concentration d'interface AB est maximal aux fortes concentrations (Fig. 3.7e). Cela s'explique par les variations de la courbure des isothermes canoniques (Fig. 3.7b et c). La courbure de l'isotherme de la concentration de bord change de signe aux fortes concentrations car la ségrégation de l'espèce minoritaire (due à V) devient importante. La ségrégation est donc moins forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC puisque $c_{bord}^{\mathcal{P}} - c_{bord}^c > 0$ aux très fortes concentrations alors que pour les autres concentrations on retrouve le résultat inverse à savoir une ségrégation plus importante en canonique qu'en p-GC. Nous vérifions bien le fait que la concentration d'interface AB est plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC, quelle que soit la concentration nominale.

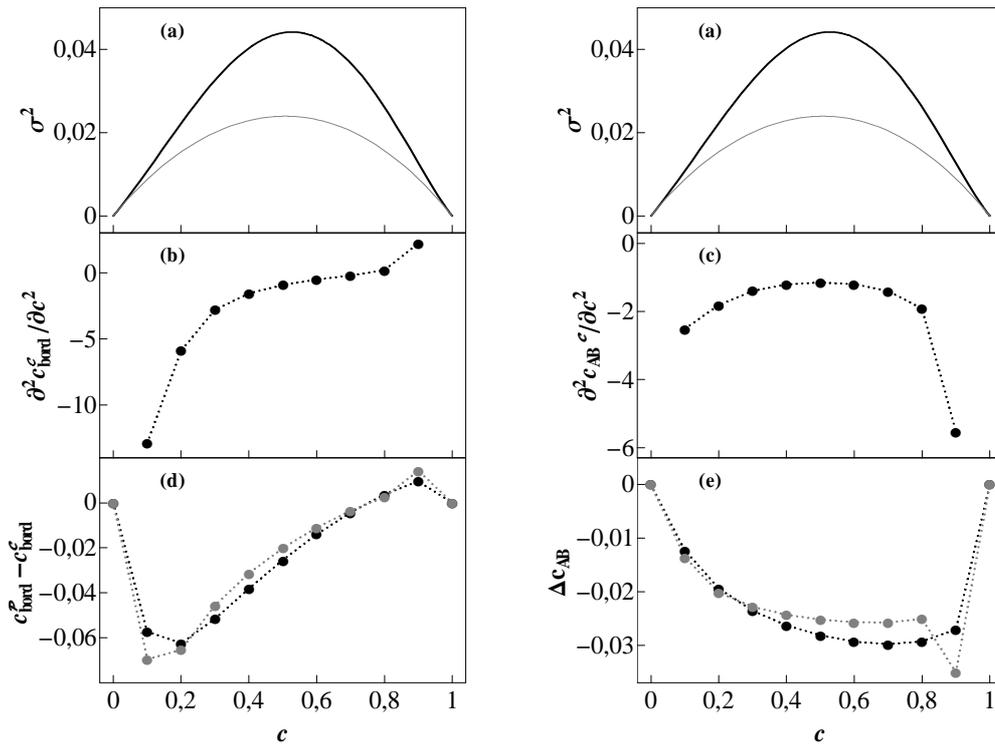


FIG. 3.7: Evolution avec la concentration nominale de la variance de la concentration nominale dans l'ensemble pGC ($V = 0$: gris, $V = -30$ meV : noir) (a), de la courbure de c_{bord}^c (b) et de la concentration d'interface c_{AB}^c (c), de la différence exacte (symbole noir) et approchée (symbole gris) entre l'ensemble pGC et l'ensemble canonique de la concentration de bord (d) et de la concentration d'interface (e). Les lignes pointillées sont représentées pour aider la lecture. $n = 10$, $T = 500$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

A haute température, la préférence homoatomique entraîne une augmentation de l'amplitude des fluctuations en concentration. L'écart observé entre les grandeurs canonique et p-GC est alors légèrement plus important que dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale. La formule Delta est une bonne approximation pour étudier la différence entre les ensembles.

L'influence de la taille sur l'équilibre à haute température n'est pas détaillée ici car elle est sensiblement la même que dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale.

3.2 Influence de la température

Nous avons étudié à $T = 500$ K l'effet d'alliage qui est gouverné par le paramètre V . V étant de nature énergétique, plus la température est élevée plus cet effet d'alliage est faible. A la limite haute température (*i.e.* quand $T \rightarrow \infty$), l'influence de l'énergie interne est négligeable et l'équilibre est indépendant des paramètres énergétiques (V, τ). L'équilibre pour un alliage à préférence homoatomique est le même que pour un alliage formant une solution solide idéale (§ 2.3.1).

3.2.1 Basse température : vers une transition de phase ?

Aux faibles températures, pour un système infini 2D ou 3D, la préférence homoatomique induit une transition de phase [29]. Une transition de phase est une transformation du système provoquée par la variation d'un paramètre extérieur (température, potentiel chimique...). Pour un système infini, les transitions de phase sont définies de manière précise : il y a une transition de phase d'ordre n lorsqu'une dérivée d'ordre n de l'énergie libre par rapport à une variable thermodynamique est discontinue ou divergente. Mais pour un système de dimension finie, la thermostatistique ne prédit pas de non analyticité [57]. D'après cette définition des transitions de phase, aucun système fini ne présente de transition de phase. Ainsi, aucun système ne présenterait de transition de phase puisque tout système réel est de dimension finie. Néanmoins, des systèmes de dimension macroscopique présentent des "réminiscences" de transition de phase [58] et si un système infini présente une chaleur latente (qui résulte de la non analyticité de l'énergie libre), un système macroscopique présentera une capacité thermique très forte sur une très petite gamme de température de sorte qu'expérimentalement une chaleur latente sera bien mesurée. C'est pourquoi la notion de transition de phase a rencontré un grand succès et a aidé à la description d'un grand nombre de systèmes réels.

En passant d'un système macroscopique à une nanoparticule, il y a un changement d'échelle gigantesque. Le nombre d'atomes dans un cm^3 de cuivre est d'environ 10^{23} , alors qu'une nanoparticule (et particulièrement un nanofil) peut être constitué de moins de 100 atomes.

D'après Mainwood [57], pour que la notion de transition de phase ait encore du sens, il est alors nécessaire

- d'avoir une définition des transitions de phase qui puisse être utilisée pour des systèmes de dimension finie ;
- de justifier la pertinence de cette définition (cela permet-il de classer les phénomènes observés, d'obtenir des informations quantitatives ?).

Pour des nanoparticules, plusieurs définitions ont été proposées :

- il y a une transition de phase pour un système fini si et seulement si le même système porté à la limite thermodynamique présente une transition de phase [57]. Selon cette définition, il n'y aura jamais de transition de phase pour notre système puisque d'après Landau et Lifshitz [59], il n'y a pas de transition de phase dans le cas d'une chaîne infinie avec des interactions à courte distance à une température non nulle. La limitation de cette définition est qu'elle repose sur une opération fictive et imaginaire qui consiste à porter le système à la limite thermodynamique.
- Dans le cas d'une chaîne de spins dans un formalisme d'Ising avec interaction de paire ferromagnétique, Denisov prédit que des chaînes présentent un comportement ferromagnétique si la température est suffisamment faible [35]. Son argumentaire repose sur le fait que la probabilité qu'une chaîne ait tous ses spins alignés devient très grande à basse température. De plus, il montre que le temps nécessaire pour qu'une chaîne passe d'une de ces deux configurations à l'autre est très long à basse température et qu'il existe nécessairement une température en-dessous de laquelle ce temps sera beaucoup plus long que le temps d'observation. En admettant que le ferromagnétisme correspond à une transition de phase (ce qui n'est pas une évidence pour un système fini), Denisov propose donc bien un moyen de définir une transition de phase pour un système fini.
- Dans le cas d'une transition du premier ordre avec chaleur latente à la limite thermodynamique, Gross [60] démontre que le système fini associé présente une anomalie de convexité dans son entropie microcanonique en fonction de l'énergie. Par extension, il propose d'associer la présence d'une telle anomalie dans un système fini arbitraire à une transition de phase. Chomaz généralise la démonstration à toute transition de

premier ordre et à tout ensemble statistique. Il propose comme définition de transition dans les systèmes finis, l'observation de bimodalité dans la distribution du paramètre d'ordre de l'ensemble intensif pour une observable variant linéairement avec le nombre de particules [61].

Quelle que soit la définition d'une transition de phase pour un système fini, il est nécessaire d'avoir une caractérisation fine de l'équilibre. Nous chercherons ensuite à voir si nous retrouvons des caractéristiques d'une transition de phase.

L'influence du caractère fini des agrégats a été récemment étudiée dans le cas de la chaîne linéaire pour comprendre le couplage entre l'extension de la ségrégation superficielle vers le volume et les transitions de phase de volume ou de coeur [40]. A l'aide de simulations Monte Carlo, F. Lequien a montré qu'à 100 K la DEC de l'alliage Ag_cCu_{1-c} pour une chaîne de 10 atomes présente un caractère bimodal (Fig. 3.8) [40].

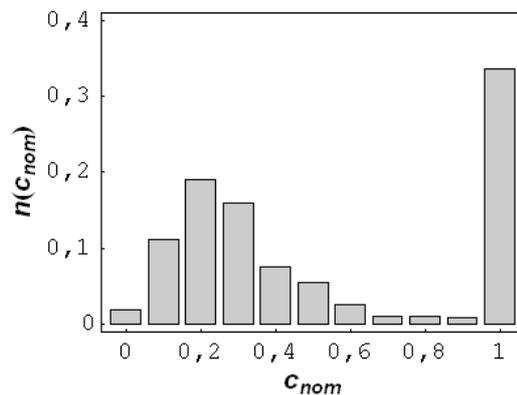


FIG. 3.8: Distribution en concentration (DEC) à $\Delta\mu = 85$ meV pour une chaîne de 10 atomes. $T = 100$ K, $V = -30$ meV et $\tau = 46$ meV. Figure tirée de la thèse de Florence Lequien [40]. c_{nom} correspond à c et $n(c_{nom})$ correspond à $\rho_c^{\mathcal{P}}$

Un nanofil a donc deux états principaux qui lui sont accessibles. Cela correspond à une caractéristique d'une transition de phase puisqu'un système infini a accès à deux états macroscopiques si et seulement si il y a une transition de phase. Nous pouvons alors envisager de donner comme définition d'une transition de phase la coexistence de deux états en suivant la démarche développée par Chomaz [61]. Cependant, nous préférons ne pas parler de transition de phase et nous limiter à l'utilisation du terme plus explicite de bimodalité.

F. Lequien a montré que le mode de faible concentration nominale est principalement constitué de configurations cœur-coquille (CC), *i.e.* de configurations qui sont constituées d'une sous-chaîne pur B entourée de deux sous chaînes pures A . Cela entraîne un profil de concentration convexe dans l'ensemble p-GC alors que le profil de concentration présente un amortissement linéaire dans l'ensemble canonique. Cette étude a été réalisée pour une température et une concentration nominale données. Un de nos objectifs est donc d'étudier l'influence de la température et de la concentration nominale sur ces phénomènes.

F. Lequien a montré que dans le cas d'un alliage pour lequel $\tau = 0$ et pour $c = 1/2$, il y a bimodalité lorsque la longueur de corrélation dans une chaîne infinie est supérieure à la dimension de la chaîne. L'atténuation linéaire dans l'ensemble canonique et la DEC bimodale dans l'ensemble p-GC sont des caractéristiques des systèmes finis, dont la taille est inférieure à la longueur de corrélation obtenue dans le système infini. Dans l'annexe F nous détaillons le calcul d'une longueur de corrélation pour un nanofil infini et semi-infini. Nous montrons ensuite que cette notion de longueur de corrélation ne peut pas être transposée directement au cas d'un nanofil de dimension finie à basse température dès lors que la ségrégation entre en jeu (*i.e.* pour $\Delta\mu \neq 0$ ou $\tau \neq 0$).

Cette bimodalité de la DEC peut conduire à des observations expérimentales étonnantes. On s'attend à la coexistence de nanofils présentant des configurations chimiques très différentes. En fonction des propriétés recherchées cela peut être intéressant mais il peut également être préférable que tous les nanofils aient des configurations chimiques identiques (ou proches). Pour pouvoir contrôler la composition chimique des nanofils nous avons choisi d'étudier en détail la DEC afin de déterminer les limites de la bimodalité quelle que soit la concentration nominale lorsque $\tau \neq 0$.

Dans un premier temps, nous allons déterminer les états de base qui définissent les configurations de plus basse énergie.

3.2.2 Etats de base

3.2.2.1 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, pour une composition donnée, l'Hamiltonien de la chaîne s'écrit (à une constante près) $-n_{Abord}\tau - n_{AB}V$ (1.3). Les états de base sont définis par les configurations d'énergie interne minimale. Dans le cas d'un alliage à préférence homoatomique ($V < 0$) et lorsque $\tau > 0$, pour minimiser l'énergie interne, il faut maximiser le nombre d'atomes A en bord de chaîne et minimiser le nombre de liaisons AB . La valeur maximale de n_{Abord} est 2 (deux sites de bord). La valeur minimale de n_{AB} est 1 lorsqu'il y a au moins un atome de A et un atome de B sur la chaîne. En revanche, pour $n_{Abord} = 2$, n_{AB} doit être supérieur ou égal à 2. Il y a alors compétition entre V et τ , il est alors nécessaire de distinguer deux cas :

- lorsque $|V| > \tau$, l'effet de V l'emporte sur l'effet de τ . Le système minimise le nombre de liaisons AB en priorité de sorte que le nanofil présente une répartition chimique de type Janus [62, 63, 64] pour laquelle tous les atomes A sont regroupés vers un bord et tous les atomes B sont regroupés vers l'autre bord (figure 3.9).
- lorsque $|V| < \tau$, la ségrégation l'emporte. Le système maximise le nombre d'atomes A en bord de nanofil en priorité de sorte que $n_{Abord} = 2$. Le nanofil présente alors une structure cœur-coquille (CC). Les atomes B forment un sous-chaîne pure B . L'énergie interne du nanofil ne dépendant pas de la position de la sous-chaîne pure B (tant que les deux sites de bord sont occupés par des atomes A) plusieurs configurations sont accessibles à la chaîne (figure 3.9).

Toutes les grandeurs d'équilibre découlent de ces configurations.

La différence de potentiel chimique est déterminée à l'aide de la relation (1.23). Dans le cas $|V| > \tau$, $\Delta\mu$ vaut :

$$\begin{cases} \Delta\mu^c [n_A = 1] = \frac{3\tau - V}{2} \\ \Delta\mu^c = 2\tau \\ \Delta\mu^c [n_A = n - 1] = \frac{3\tau + V}{2} \end{cases} \quad (3.2)$$

et dans le cas $|V| < \tau$

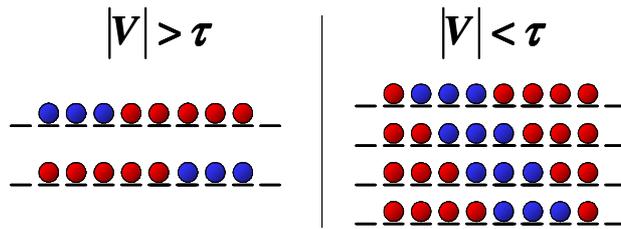


FIG. 3.9: Configurations de minimum d'énergie interne dans l'ensemble canonique de type Janus (*i.e.* qui n'ont qu'une interface AB) lorsque $|V| > \tau$ (gauche) et de type coeur-coquille (*i.e.* qui n'ont que deux interfaces AB et dont les deux sites de bord sont occupés par des atomes A) lorsque $|V| < \tau$ (droite).

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu^c [n_A = 1] = \tau - V \\ \Delta\mu^c [n_A = 2] = \frac{3\tau - V}{2} \\ \Delta\mu^c = 2\tau \\ \Delta\mu^c [n_A = n - 1] = \tau + V \end{array} \right. \quad (3.3)$$

Les isothermes correspondant sont représentées sur la figure 3.10.

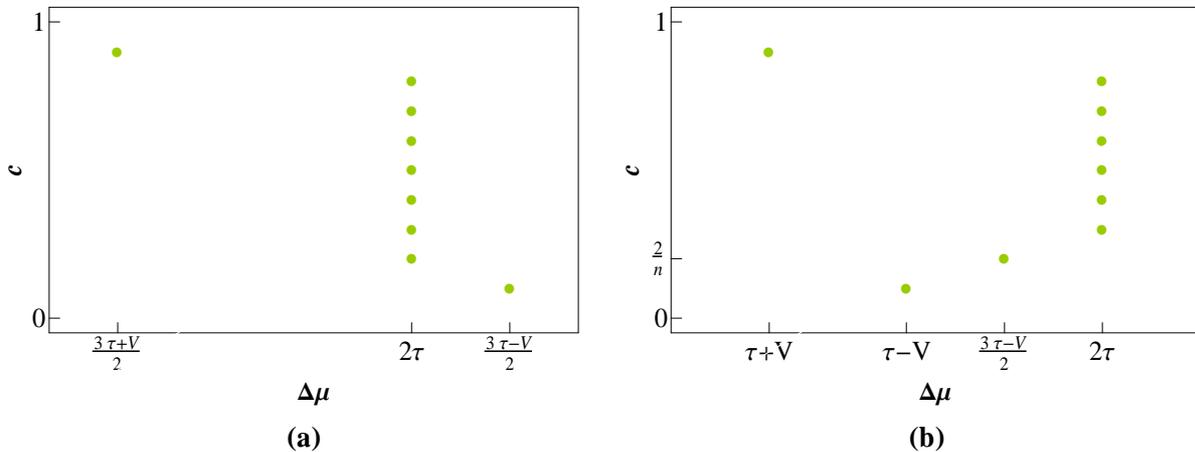


FIG. 3.10: Isotherme $c[\Delta\mu]$ dans l'ensemble canonique à $T = 0$ K lorsque $|V| > \tau$ (a) et $|V| < \tau$ (b) pour un nanofil de 10 atomes.

Ces isothermes ne sont pas sans rappeler les boucles de germination en forme de "S" caractéristiques d'une transition de phase du premier ordre [40, 65]. En canonique l'isotherme

est une courbe discrète qui présente un seul "point de retour", *i.e.* tel que $\frac{\partial c}{\partial \Delta\mu} < 0$. Nous discuterons de l'interprétation des isothermes de l'ensemble canonique dans le § 3.2.4.

Les profils de concentration qui résultent des configurations de la figure 3.9 sont représentés sur la figure 3.11. Des profils très différents sont obtenus suivant les valeurs de V et τ . Dans le cas $|V| > \tau$, la concentration sur un site ne peut valoir que 0, 1/2 ou 1. Si un site est situé à une distance inférieure ou égale à $\min[n_A, n_B]$ d'un bord de la chaîne sa concentration d'équilibre vaut 0,5. La concentration des autres sites est égale à 0 si l'espèce A est l'espèce minoritaire et 1 autrement. Ainsi, nous retrouvons bien le fait que l'espèce minoritaire ségrège en bord de nanofil. L'enrichissement du bord est partiel puisque $c_{bord}^C = 0,5$. Dans le cas $|V| < \tau$, la concentration de bord vaut 1 dès qu'il y a 2 atomes A . La concentration diminue linéairement en s'éloignant du bord du nanofil jusqu'au site $\min[n_A, n_B + 1]$.

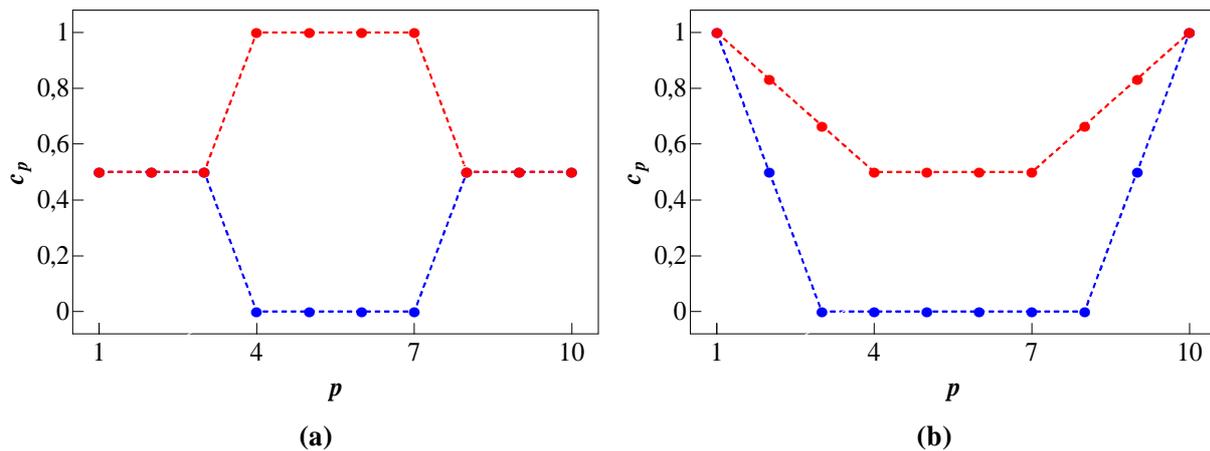


FIG. 3.11: Profil de concentration dans l'ensemble canonique à $T = 0$ K pour un nanofil de 10 atomes pour $|V| > \tau$ (a) et $|V| < \tau$ (b). $c = 0,3$ (bleu), $c = 0,7$ (rouge).

3.2.2.2 Ensemble p-GC : la bimodalité poussée à l'extrême

L'Hamiltonien de la chaîne s'écrit $H^P = n_{Abord}(\tau - \Delta\mu) + n_{Acoeur}(2\tau - \Delta\mu) - n_{AB}V$, dans l'ensemble p-GC. Lorsque V est nul, l'augmentation de $\Delta\mu$ conduit à enrichir successivement les sites de bord puis les sites de cœur. Lorsque $V < 0$ les interfaces AB sont défavorisées et il peut y avoir compétition entre l'effet de V et l'effet de τ . Il faut alors distinguer deux cas :

- lorsque $|V| > \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$, la configuration CC est défavorisée car elle présente deux liaisons AB . Lorsque $\Delta\mu$ augmente le système passe directement d'un état pur A à un état pur B (Fig. 3.12a). Nous dirons alors que V est prédominant.
- lorsque $|V| < \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$, la configuration CC peut être obtenue comme état de base (Fig. 3.12b). Nous dirons alors que τ est prédominant.

On peut noter que la limite pour laquelle V l'emporte sur τ n'est pas la même dans les ensembles p-GC et canonique.

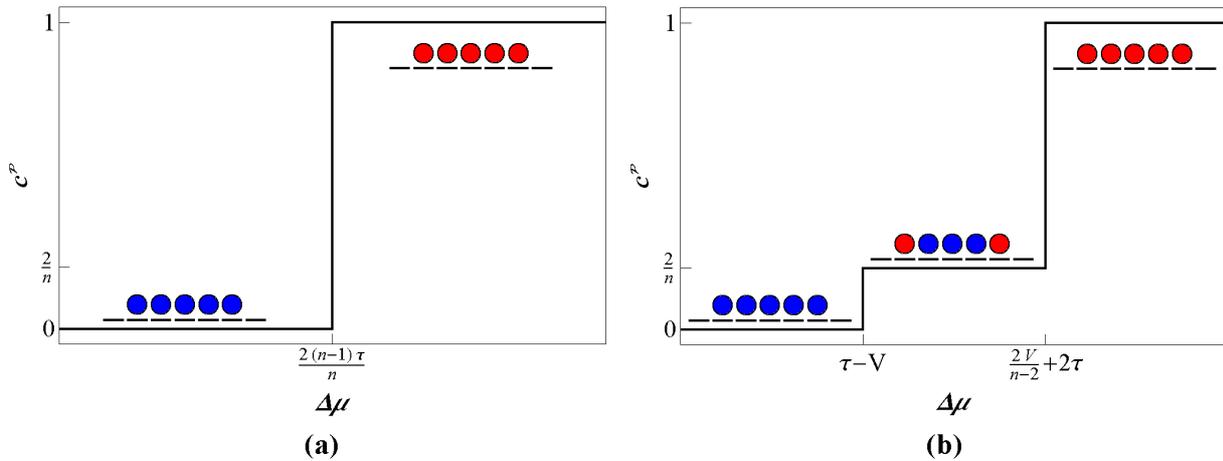


FIG. 3.12: Isotherme $c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu]$ dans l'ensemble p-GC à $T = 0$ K lorsque $|V| > \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$ (a) et $|V| < \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$ (b) pour un nanofil de 10 atomes.

A $T = 0$ K, les isothermes sont parfaitement verticales au niveau des transitions. Toutes les concentrations nominales ne sont pas accessibles. Pour détailler ces transitions et pouvoir étudier l'équilibre en fonction de la concentration nominale, nous nous plaçons à une température non nulle mais infiniment faible. L'isotherme n'est alors plus strictement verticale au niveau des transitions et il est possible de faire varier continument la concentration nominale.

Lorsque V est prédominant, pour $0 < c < 1$, la chaîne a deux états de base : la configuration pure B et la configuration pure A (Fig. 3.12a). La transition entre les deux états a lieu à $\Delta\mu = 2(n-1)V/n$. Toutes les autres configurations sont inaccessibles car elles présentent au moins une liaison AB . Le poids statistique de chacune des configurations qui est déterminé à l'aide de la règle des segments inverses, vaut $p_{n_A=n}^{\mathcal{P}} = c$ (resp. $p_{n_A=n}^{\mathcal{P}} = 1 - c$) pour une configuration pure A (resp. B). La DEC est donc bimodale et il y a coexistence

d'un mode pur A et d'un mode pur B .

Lorsque τ est prédominant, la chaîne présente une succession de trois états de base : la configuration pure B , la configuration coeur-coquille (pure B avec les extrémités en A) et la configuration pure A (Fig. 3.12b). La 1^{ère} transition qui a lieu à $\Delta\mu = \tau - V$ est strictement équivalente à la transition observée dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale en $\Delta\mu = \tau$ (Fig. 2.16a). Les deux bords n'interagissent pas entre eux et V n'a aucun effet sur les configurations accessibles au système (le seul effet de V est alors d'entraîner un décalage en $\Delta\mu$). La 2^{de} transition a lieu à $\Delta\mu = 2\tau + 2V/(n-2)$. Pour $2/n < c < 1$, il y a un équilibre entre la configuration coeur-coquille et la configuration pure A . Toutes les autres configurations sont inaccessibles. Le poids statistique de chacune des configurations vaut $p_{n_A=2}^{\mathcal{P}} = \frac{1-c}{1-2/n}$ (pour la configuration coeur-coquille) et $p_{n_A=n}^{\mathcal{P}} = \frac{c-2/n}{1-2/n}$ (pour la configuration pure A).

Les profils de concentration sont représentés sur la figure 3.13. Lorsque V est prédominant, le profil de concentration est homogène sur tous les sites et sur toute la gamme de concentration nominale. Dans le cas où τ est prédominant, la concentration de bord vaut 1 dès qu'il y a 2 atomes A . La concentration de tous les sites de coeur est égale à $\frac{c-2/n}{1-2/n}$.

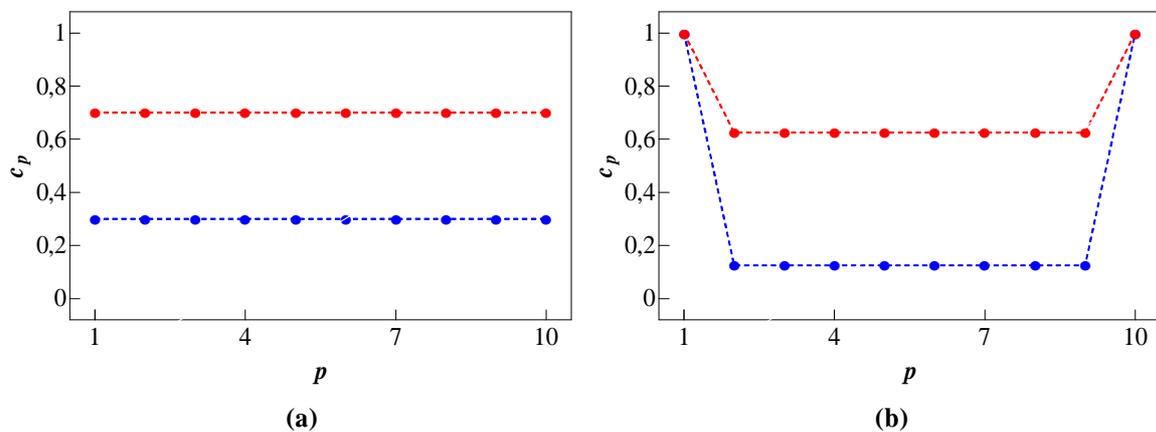


FIG. 3.13: Profil de concentration dans l'ensemble p-GC à $T = 0$ K pour un nanofil de 10 atomes pour $|V| > \tau(1 - \frac{2}{n})$ (a) et $|V| < \tau(1 - \frac{2}{n})$ (b). $c = 0,3$ (bleu), $c = 0,7$ (rouge).

Quelle est l'influence d'une DEC bimodale sur une grandeur d'équilibre $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}}$? D'après les relations (1.8) et (1.5), comme seules deux configurations $\{\sigma_i\}_1$ et $\{\sigma_i\}_2$ sont accessibles,

$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}}$ vaut :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}} = p_{\{\sigma_i\}_1}^{\mathcal{P}} Q[\{\sigma_i\}_1] + p_{\{\sigma_i\}_2}^{\mathcal{P}} Q[\{\sigma_i\}_2] \quad (3.4)$$

Or quel que soit le cas considéré $p_{\{\sigma_i\}_1}^{\mathcal{P}}$ (resp. $p_{\{\sigma_i\}_2}^{\mathcal{P}}$) décroît (resp. croît) linéairement avec la concentration nominale. $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}}$ varie donc linéairement avec la concentration nominale entre $Q[\{\sigma_i\}_1]$ et $Q[\{\sigma_i\}_2]$. Illustrons cela sur le profil de concentration. Dans le cas où V est prédominant, tous les sites sont équivalents puisqu'il y a un équilibre entre une configuration pure B et une configuration pure A et la concentration de ces sites varie linéairement entre 0 et 1 : $c_p^{\mathcal{P}} = c^{\mathcal{P}}$. Dans le cas où τ est prédominant, pour $2/n < c^{\mathcal{P}} < 1$, il y a un équilibre entre la configuration cœur-coquille et la configuration pure A . $c_{coeur}^{\mathcal{P}} = p_{n_A=n}^{\mathcal{P}} = \frac{c-2/n}{1-2/n}$ varie entre 0 et 1 lorsque $c^{\mathcal{P}}$ varie entre $2/n$ et 1 car la concentration sur un site de cœur pour un nanofil dans une configuration cœur-coquille est nulle et vaut 1 pour la configuration pure A .

Nous avons montré précédemment que la variance de la DEC est une grandeur centrale qui permet de caractériser l'amplitude des fluctuations en concentration. Lorsqu'il y a bimodalité entre une configuration $\{\sigma_i\}_1$ de concentration c_1 et une configuration $\{\sigma_i\}_2$ de concentration c_2 , la variance s'exprime simplement $\sigma^2 = p_{\{\sigma_i\}_1}^{\mathcal{P}} (c^{\mathcal{P}} - c_1)^2 + p_{\{\sigma_i\}_2}^{\mathcal{P}} (c^{\mathcal{P}} - c_2)^2$. Dans le cas où V est prépondérant σ s'écrit :

$$\sigma^2 = c(1 - c) \quad (3.5)$$

et dans le cas où τ est prépondérant (pour $2/n < c^{\mathcal{P}} < 1$) :

$$\sigma^2 = \frac{(1 - c)(n c - 2)}{n} \quad (3.6)$$

La figure 3.14 présente $\sigma^2[c]$ pour V et τ prédominants ainsi qu'à la limite haute température.

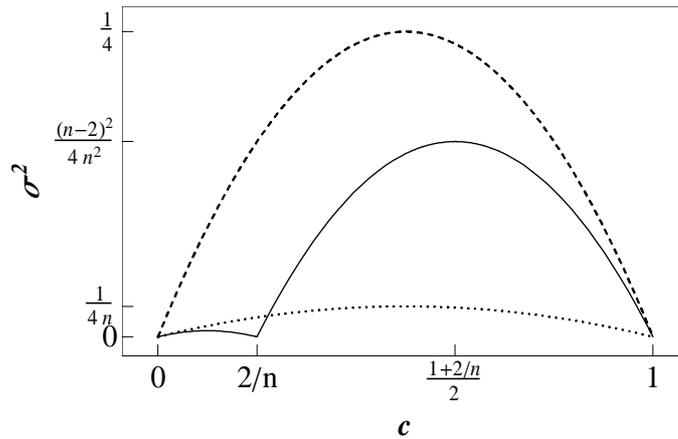


FIG. 3.14: Evolution de la variance en concentration en fonction de la concentration nominale à $T = 0^+$ K lorsque $|V| > \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$ (tireté) et $|V| < \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$ (continu) pour un nanofil de 10 atomes. La limite haute température est représentée en pointillé.

Lorsque V est prédominant, la DEC est bimodale. Les deux modes de la DEC ont des concentrations très différentes ce qui conduit à une variance importante. L'écart entre les deux ensembles statistiques sur des grandeurs d'équilibre doit donc être important. Lorsque τ prédomine, la courbe présente un minimum pour $c = 2/n$ et deux maximums le 1^{er} pour $c = 1/n$ et le second pour $c = (n + 2) / (2n)$. Pour $2/n < c < 1$, la variance est importante car les deux modes de la DEC bimodale correspondent aux configurations CC et pur A dont les concentrations sont très différentes.

L'étude des états de base nous a permis de montrer qu'il y a bimodalité dans une large gamme de concentration. Cette bimodalité entraîne une forte augmentation de la variance en concentration. La nature de cette bimodalité dépend des paramètres énergétiques du système :

- *lorsque $|V| > \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$, les liaisons AB ont un coût énergétique trop important et quelle que soit la concentration nominale, il y a bimodalité entre une configuration pure A et une configuration pure B. Le poids statistique de chacune des configurations est déterminé simplement à l'aide de la règle des segments inverses.*
- *lorsque $|V| < \tau \left(1 - \frac{2}{n}\right)$, pour $c > 2/n$, il y a bimodalité entre une configuration cœur-coquille où seules les deux sites de bord sont occupés par des atomes A et une configuration pure A. Le poids statistique de chacune des configurations est également déterminé à l'aide de la règle des segments inverses.*

Quel que soit le système énergétique, l'isotherme en fonction de la concentration d'une grandeur $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}}$ varie linéairement entre les concentrations de début et de fin de bimodalité.

3.2.2.3 Comparaison des ensembles

Pour ne pas alourdir ce manuscrit, nous nous limitons par la suite à l'étude de l'alliage Cu-Ag représentatif des systèmes où τ est dominant, le comportement d'un alliage où l'effet d'alliage est dominant ($V < 0$ et $\tau = 0$) est présenté brièvement en annexe G. Pour cet alliage $\tau \left(1 - \frac{2}{n}\right) > |V|$ pour tout $n > 5$, τ est donc prédominant dans les deux ensembles à température nulle.

La figure 3.15 présente les isothermes dans les ensembles canonique et p-GC. Pour les concentrations inférieures ou égales à $2/n$, il n'y a pas d'écart sur les isothermes. En revanche, pour $c > 2/n$, l'écart est important, voire très important en $c = \frac{n-1}{n}$. Cet écart peut sembler surprenant au regard de la formule (2.1) qui est une formule exacte. Du fait de la présence du terme $k_B T$ dans cette formule, nous nous attendons à ce que l'écart entre les ensembles tende vers 0 lorsque T tend vers 0. L'écart non nul provient en fait de la divergence du terme $\ln \left(\frac{\rho_{n_A=\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}+1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}]}}}{\rho_{n_A=\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}-1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}]}}} \right)$ qui est très importante en $\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}} = n - 1$ (i.e. en $c^{\mathcal{P}} = \frac{n-1}{n}$) car $\rho_{n_A=\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}-1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}]}} = 0$ alors que $\rho_{n_A=\langle n_A \rangle^{\mathcal{P}}+1}^{\mathcal{P}[n, \langle n_A \rangle^{\mathcal{P}]}} = \frac{n-3}{n-2}$.

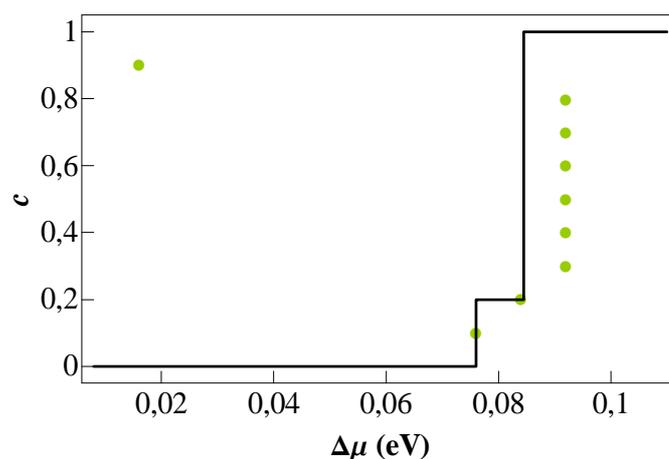


FIG. 3.15: Isotherme $c[\Delta\mu]$ dans les ensembles canonique (symbole) et p-GC (trait) à $T = 0$ K, $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

La figure 3.16 présente les isothermes $c_p[c]$ pour $p = 1$ et $p = 5$ et $c_{AB}[c]$ dans les deux ensembles.

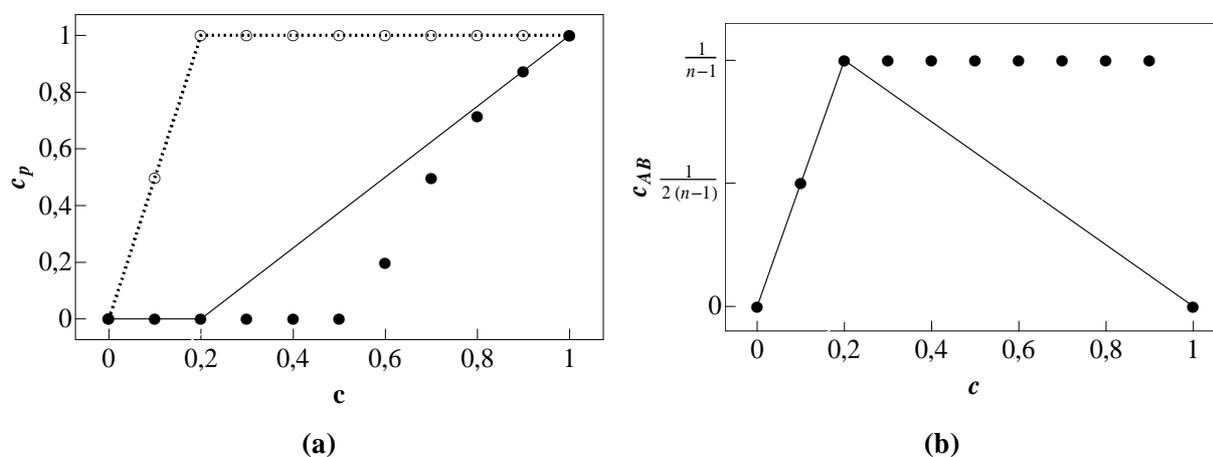


FIG. 3.16: Isothermes de ségrégation (a) et évolution de la concentration d'interface AB en fonction de la concentration (b) dans les ensembles canonique (symboles) et p-GC (traits). $c_1[c]$ (symboles vides et pointillés), $c_5[c]$ (symboles pleins et trait continu). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

L'écart entre les ensembles dépend très fortement de la grandeur observée. Ainsi, l'écart sur la concentration de bord est nul quelle que soit la concentration nominale alors que

l'écart sur la concentration des sites centraux du nanofil est maximal pour des concentrations nominales proches de 0,5. De plus, l'écart sur la concentration d'interface AB est très important et est maximal en $c = \frac{n-1}{n}$. La formule Delta (2.4) n'est plus valable pour l'état de base : d'après cette relation, il ne devrait pas y avoir d'écart sur c_{AB} pour $2/n < c < \frac{n-1}{n}$ puisque la courbure de l'isotherme canonique est nulle. La formule Delta repose sur le fait que la DEC peut-être décrite à l'aide d'une distribution gaussienne, ce qui n'est plus possible lorsque la DEC est bimodale.

Quelle que soit la grandeur $\langle Q \rangle$ observée, $\langle Q \rangle^{\mathcal{P}} = \langle Q \rangle^c$ en $c = 2/n$ et en $c = 1$ car les deux ensembles statistiques sont équivalents puisqu'il n'y a pas alors de fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC (Fig. 3.14). Donc, pour $2/n < c^{\mathcal{P}} < 1$, il est possible de réécrire la relation (3.4) :

$$\langle Q \rangle^{\mathcal{P}[c^{\mathcal{P}}]} = \frac{1 - c^{\mathcal{P}}}{1 - 2/n} \langle Q \rangle^{c[c=2/n]} + \frac{c^{\mathcal{P}} - 2/n}{1 - 2/n} \langle Q \rangle^{c[c=1]} \quad (3.7)$$

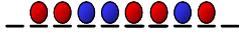
Cette relation montre qu'une grandeur $\langle Q \rangle$ dans l'ensemble p-GC évolue linéairement avec $c^{\mathcal{P}}$ pour $2/n < c^{\mathcal{P}} < 1$ entre $\langle Q \rangle^{c[c=2/n]}$ et $\langle Q \rangle^{c[c=1]}$. Ainsi, plus l'isotherme $\langle Q \rangle^c [c]$ s'éloigne de la droite reliant $\langle Q \rangle^c [c = 2/n]$ et $\langle Q \rangle^c [c = 1]$, plus l'écart entre les ensembles est important.

3.2.3 Quand la température s'en mêle

A température nulle, seules les configurations de plus basse énergie interne sont accessibles. Lorsque la température augmente, les configurations excitées (*i.e.* d'énergie interne plus élevée) deviennent accessibles en commençant par celles dont l'énergie interne reste relativement faible. Ces premiers états excités ont une influence sur les grandeurs d'équilibre.

3.2.3.1 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, la composition de la chaîne est fixée. Pour le système énergétique considéré (Cu-Ag), l'effet de τ l'emporte sur l'effet de V dans l'état de base car $|V| < \tau$. En présence d'au moins deux atomes A , les états de base correspondent à des configurations CC. Les énergies internes des deux premiers états dégénérés sont données dans le tableau 3.1 en prenant comme référence énergétique l'état de base :

(n_{Abord}, n_{AB})	exemple de configuration	H^c	H^c (meV)
(1, 1)		$\tau + V$	16
(2, 4)		$-2V$	60

TAB 3.1 : Energies internes des deux premiers états dégénérés par rapport à l'état de base.

Ce tableau montre que le coût énergétique pour qu'un nanofil passe d'une configuration CC à une configuration Janus (où $n_{Abord} = n_{AB} = 1$) est beaucoup plus faible que celui pour passer à une configuration de niveau de dégénérescence supérieur. La figure 3.17 détaille le poids statistique correspondant aux différents niveaux d'énergie accessibles au nanofil. A $T = 0$ K, le seul niveau d'énergie accessible correspond aux configurations CC (sauf pour les nanofils purs en un élément et lorsqu'il n'y a qu'un atome A puisqu'il est alors impossible d'avoir une configuration CC).

Plus la température augmente, plus les configurations Janus ont un poids statistique important. Ces configurations prennent plus d'importance aux faibles concentrations qu'aux fortes concentrations car le nombre de configurations CC, Ω_{CC} , est plus important aux fortes concentrations (puisque $\Omega_{CC} = n_A - 1$) alors qu'il y a uniquement 2 configurations de type Janus quelle que soit la concentration (Fig. 3.9). A 100 K, il n'y a quasiment pas de configurations de niveau d'énergie supérieur à celui d'une configuration Janus. Pour des températures plus élevées, des configurations de plus haute énergie commencent à prendre de l'importance et ce particulièrement pour les concentrations intermédiaires car l'entropie (*i.e.* le nombre de configurations) des états dégénérés pour ces concentrations est plus importante.

Etudions les conséquences de l'apparition des configurations de type Janus sur le profil de concentration. La figure 3.18 présente les profils de concentration d'équilibre pour $c = 0, 3$ et $c = 0, 7$ à différentes températures.

Ces profils peuvent être interprétés à l'aide de la figure 3.11 qui donne les profils de concentration à $T = 0$ K. Ces profils de concentration dans l'état de base correspondent exactement au profil résultant de configurations de type Janus (Fig. 3.11a) et de configurations CC (Fig. 3.11b). Ainsi, à température non nulle, lorsque l'équilibre d'un nanofil est défini par un mélange de configurations de type Janus et de type CC, le profil de concentra-

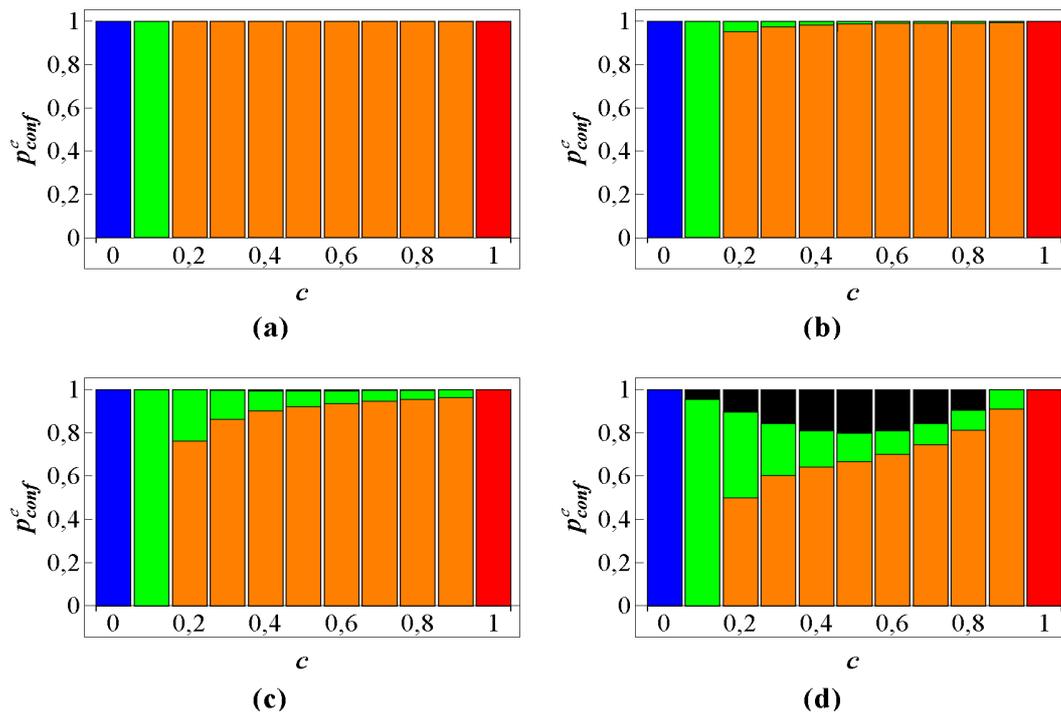


FIG. 3.17: Poids statistique des différents niveaux d'énergie dans l'ensemble canonique des configurations pure A (rouge), pure B (bleu), cœur-coquille (orange), Janus (vert), autre (noir) pour $T = 0$ K (a), $T = 50$ K (b), $T = 100$ K (c), $T = 200$ K (d). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

tion d'équilibre est une moyenne pondérée des deux profils de la figure 3.11. Pour l'alliage étudié, à l'état de base, les configurations d'équilibre sont des configurations CC et les profils correspondent à ceux de la figure 3.11b. A 50 K, le profil de concentration est presque le même que dans l'état de base car le poids statistique des configurations Janus est négligeable. En revanche, lorsque la température devient encore plus importante, les configurations de type Janus prennent plus d'importance ce qui entraîne une diminution de la concentration des sites de bord quelle que soit la concentration nominale puisque la concentration des sites de bord vaut 0,5 pour les configuration Janus. Pour les faibles concentrations nominales (Fig. 3.18a), la concentration des sites situés les plus au cœur varie peu avec la température car la concentration de cœur est nulle aussi bien pour une configuration CC que pour une configuration de type Janus. Il faut donc avoir des configurations de niveau énergétique plus élevé pour que la concentration de cœur augmente. Pour $c > 0,5$, la concentration des sites

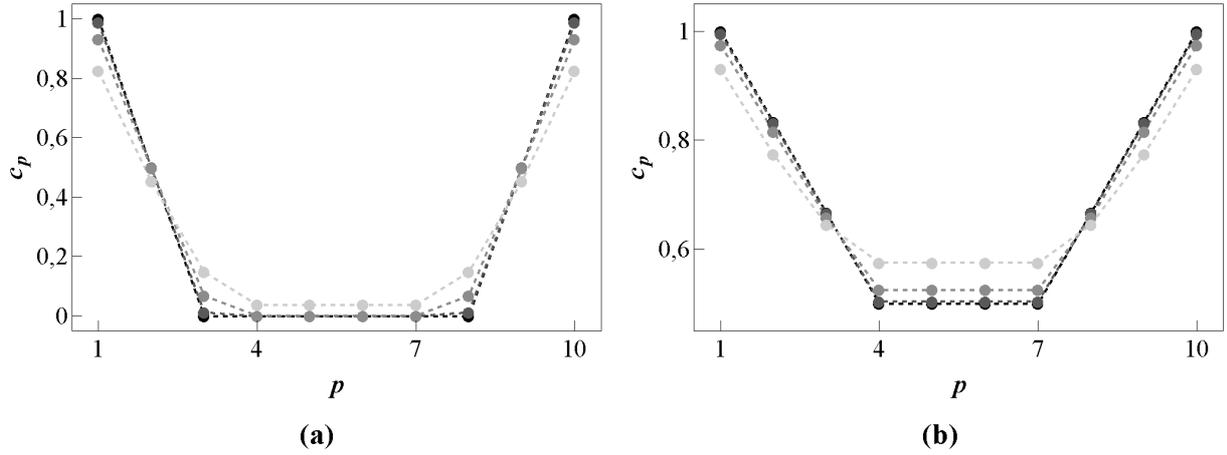


FIG. 3.18: Profil de concentration de l'ensemble canonique pour $c = 0,3$ (a) et $c = 0,7$ (b) à $T = 0$ K (noir), $T = 50$ K (gris foncé), $T = 100$ K (gris) et $T = 200$ K (gris clair). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

de cœur vaut 1 pour les configurations Janus alors qu'elle est faible pour les configurations CC. En conséquence, la concentration des sites de cœur augmente de manière importante dès que les configurations Janus prennent de l'importance (à 100 K).

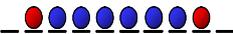
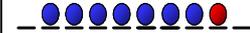
3.2.3.2 Ensemble p-GC

A $T = 0$, il y a une transition entre une configuration CC et une configuration pure A pour $\Delta\mu = \frac{2V}{n-2} + 2\tau$. Cela veut dire que pour cette valeur de $\Delta\mu$, ces deux configurations ont la même énergie interne.

D'après les relations (1.3) et (1.4), dans l'ensemble p-GC et pour $\Delta\mu = \frac{2V}{n-2} + 2\tau$, l'énergie interne d'un nanofil dépend du nombre d'atomes A sur les sites de bord, sur les sites de cœur et du nombre de paires AB :

$$H^{\mathcal{P}} = n_{Acoeur} \left(-\frac{2V}{n-2} \right) + n_{Abord} \left(-\tau - \frac{2V}{n-2} \right) - n_{AB}V, \quad (3.8)$$

Il est alors facile de déterminer la différence d'énergie entre deux configurations. Le tableau suivant présente le coût énergétique de transformations élémentaires.

Configuration initiale	Configuration finale	ΔH^P	ΔH^P (meV)
		$\frac{-2V(n-1)}{n-2}$	67,5
		$\frac{-2V}{n-2}$	7,5
		$\tau + V \frac{n}{n-2}$	8,5

TAB 3.2 : Différences d'énergie entre les configurations finale et initiale pour des transformations élémentaires pour $n = 10$.

Remplacer un atome B entouré de deux atomes B par un atome A a un coût énergétique de $\Delta H^P = \frac{-2V(n-1)}{n-2}$. Ce coût énergétique est $(n-1)$ fois plus important que le coût du remplacement d'un atome B entouré d'un atome A et d'un atome B par un atome A car cette première transformation a créé 2 liaisons AB . La dernière transformation élémentaire que nous considérons consiste à remplacer un atome A situé en bord de nanofil en un atome B lorsqu'il a un atome B comme voisin. Cette transformation a également un coût énergétique relativement faible. En partant d'une configuration cœur-coquille, il est possible d'obtenir toutes les configurations accessibles à la nanoparticule (hormis la configuration pure A) à l'aide de ces 3 transformations élémentaires. Il est donc relativement peu coûteux en énergie de remplacer un atome B par un atome A à partir d'un bord déjà occupé par un atome A ou d'enlever un atome A en bord (si cet atome A a comme premier voisin un atome B). Les configurations de plus basse énergie sont alors soit des configurations cœur-coquille large (CCL ; *i.e.* où la coquille ne se limite pas qu'aux deux sites de bord), soit des configurations de type Janus.

La figure 3.19 présente les distributions en concentration pour quatre températures. Le code couleur permet de se rendre compte des configurations les plus probables. Dans l'état de base, il y a bien un équilibre entre une configuration cœur-coquille (où la coquille ne concerne que les deux sites de bord) et une configuration pure A . Lorsque la température augmente, des configurations cœur-coquille avec une coquille plus large et des configurations de type Janus apparaissent. Cela entraîne un étalement du mode de basse concentration. Cet étalement est possible car le coût énergétique pour l'ajout (resp. l'enlèvement) d'un atome A en bord par un atome B est faible. A l'inverse, remplacer un atome d'une configuration pure A par un atome B a un très grand coût énergétique, il ne peut donc pas y avoir d'étalement

du mode pur A . Jusqu'à une température de 200 K, le mode de faible concentration est presque uniquement composé de configurations cœur-coquille ou Janus.

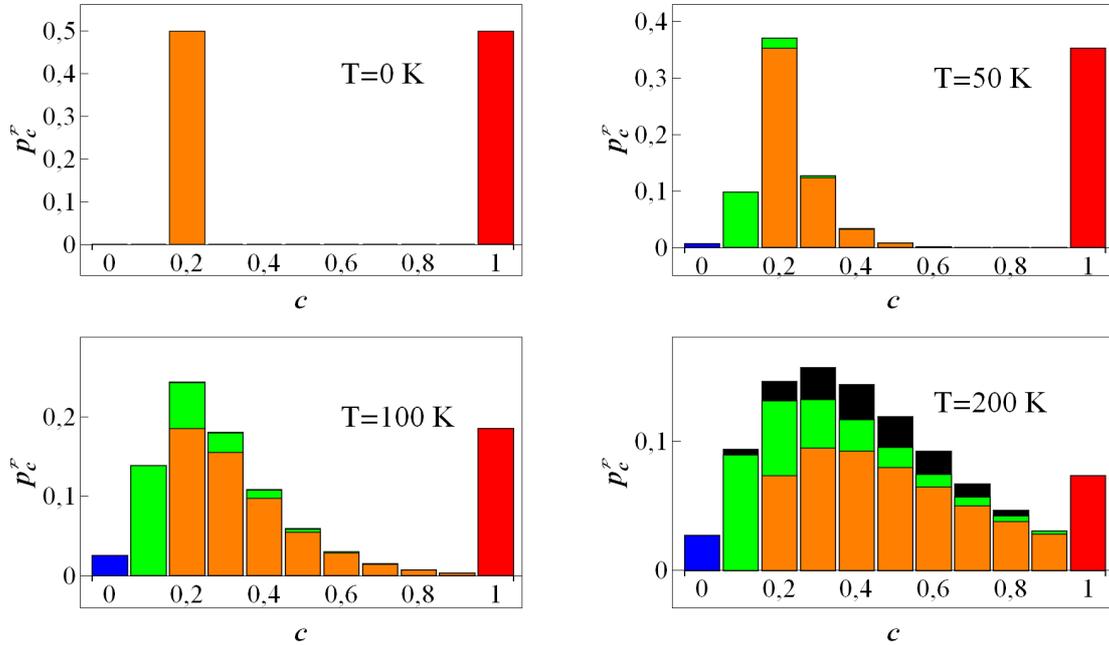


FIG. 3.19: DEC à $\Delta\mu = \frac{2V}{n-2} + 2\tau$ et pour $T = 0$ K, $T = 50$ K, $T = 100$ K, $T = 200$ K. Configurations pure A (rouge), pure B (bleu), cœur-coquille (orange), Janus (vert), autre (noir). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

D'après le tableau 3.2, plus τ est grand plus les configurations CCL seront favorisées par rapport aux configurations de type Janus car le coût énergétique pour enlever un atome A en bord augmente avec τ .

A $\Delta\mu$ constant une variation de température entraîne une variation de la concentration nominale car le poids statistique du mode CC qui s'étale en concentration varie avec T . L'étalement du mode CC en concentration a également des conséquences sur le profil de concentration d'équilibre. A $\Delta\mu$ constant, le profil de concentration étant fortement influencé par la variation de concentration nominale induite par une variation de température, nous allons donc étudier l'influence de la température pour $c = 0,3$ et $c = 0,7$ (Fig. 3.20). Dans l'état de base, la concentration de bord vaut 1 et la concentration est homogène et égale à

0,5 pour tous les sites de cœur. Plus la température augmente, plus le profil de concentration a une allure classique (*i.e.* convexe). La concentration des sites de bord diminue car avec l'étalement de la DEC, il y a apparition de configurations de type Janus dont un des deux sites de bord n'est pas occupé par un atome A . La concentration des sites 2 et 3 augmente avec la température car des configurations avec une coquille de plus en plus large apparaissent. En revanche, la concentration des sites situés les plus au cœur de la chaîne diminue car c'est principalement le mode pur A qui contribue au remplissage en atome A des sites de cœur. Or le poids statistique du mode pur A diminue du fait de l'étalement du mode de faible concentration.

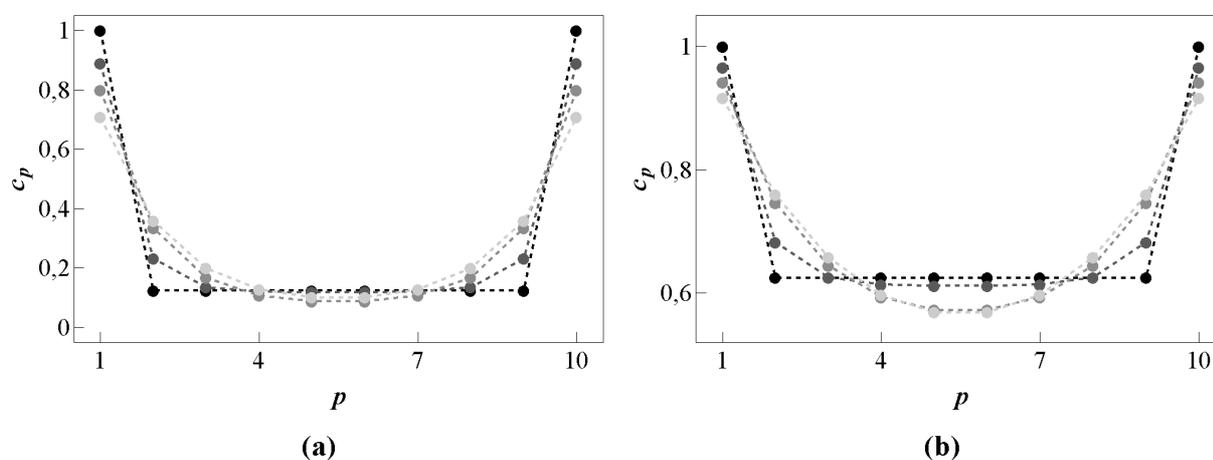


FIG. 3.20: Profil de concentration de l'ensemble p-GC pour différentes températures avec un dégradé de gris. $T = 0$ K (noir), $T = 50$ K, $T = 100$ K et $T = 200$ K (le plus clair). $c^{\mathcal{P}} = 0,3$ (a), $c^{\mathcal{P}} = 0,7$ (b). $n = 10$.

A partir de l'état de base, lorsque la température augmente, la distribution en concentration reste bimodale (au moins jusqu'à 200 K). Il y a un étalement du mode de faible concentration qui est gouverné par l'élargissement de la coquille (à partir de la configuration CC de l'état de base) et par l'apparition de configurations de type Janus. Le mode de forte concentration reste un mode pur A car le coût énergétique pour enlever un atome A de la chaîne est trop important.

Cet étalement du mode de faible concentration conduit à un adoucissement du profil de concentration d'équilibre.

3.2.3.3 Comparaison des ensembles

Nous comparons brièvement les résultats obtenus dans les deux ensembles à $T = 150$ K. Les premiers états excités ne sont plus négligeables bien que cette température soit proche de l'état de base. Ainsi dans l'ensemble canonique, l'apparition de configurations de type Janus aux basses concentrations conduit à la diminution de la concentration d'interface AB (figure 3.21a à comparer avec la figure 3.16b) alors que pour l'ensemble p-GC l'étalement du mode de basse concentration est à l'origine de l'évolution de la courbe. Les isothermes présentées sur la figure 3.21b sont très proches de celles de l'état de base (Fig. 3.15). On remarque que l'isotherme p-GC est monotone et continue en accord avec le fait que la température critique de transition est nulle pour la chaîne infinie. La pente de l'isotherme est directement liée au mode basse concentration de la DEC, ainsi plus la température augmente, plus ce mode est étalé et plus la pente diminue. L'isotherme canonique est décalée vers des valeurs supérieures de $\Delta\mu$. Les deux isothermes ont une allure similaire excepté pour $c = 1 - 1/n$.

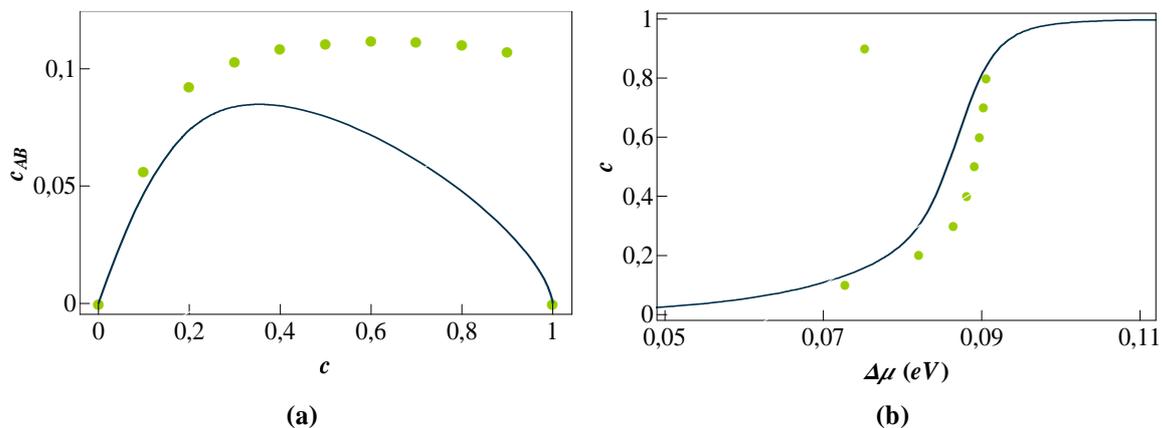


FIG. 3.21: Evolution de la concentration d'interface AB en fonction de la concentration nominale (a) et de la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (disques). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

La figure 3.22 montre les isothermes de ségrégation $c_p[c]$ et $c_p[\Delta\mu]$. Contrairement à température nulle, les isothermes $c_{bord}^E[c]$ des ensembles canonique et p-GC ne sont plus identiques. Quel que soit le site considéré l'écart sur les isothermes est important (Fig.

3.22a). Représentées en $\Delta\mu$, les isothermes p-GC sont monotones et continues alors que les isothermes canoniques présentent un "point de retour" (Fig. 3.22b).

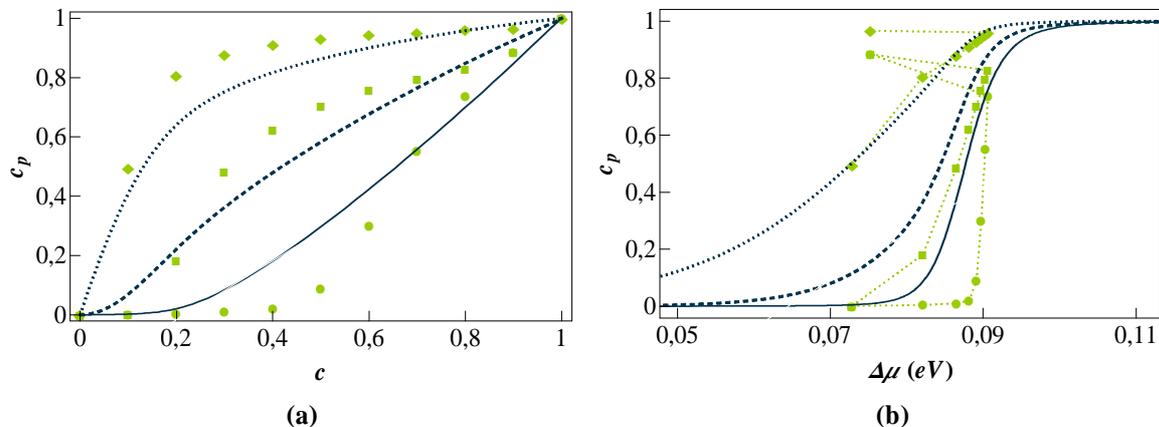


FIG. 3.22: Evolution des isothermes de ségrégation en fonction de la concentration nominale (a) et de $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles canonique (vert) et p-GC (bleu). c_1^C (losanges), c_2^C (carrés), c_5^C (disques), c_1^P (pointillé), c_2^P (tireté), c_5^P (continu). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

Bien que nous ayons déjà décrit les profils de concentration des ensembles canonique et p-GC (Fig. 3.18 et 3.20), nous les comparons sur la figure 3.23 pour $c = 0,3$ et $c = 0,7$.

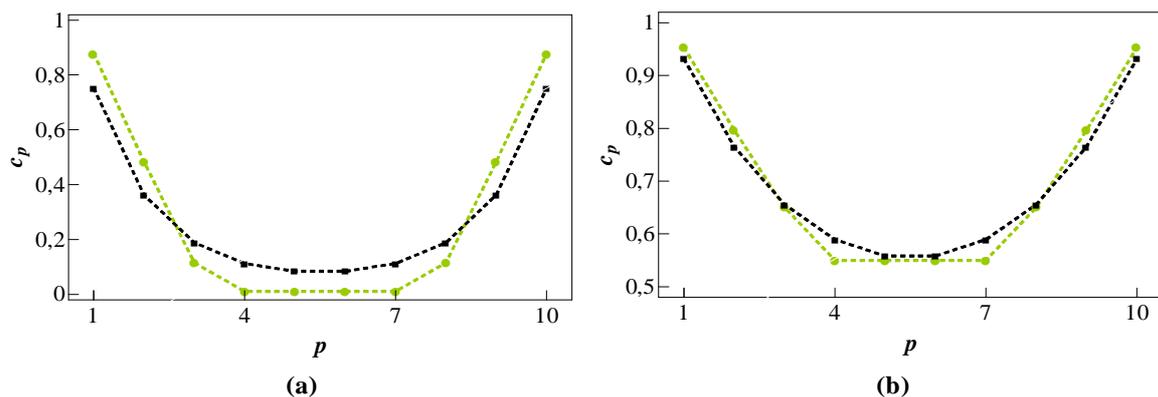


FIG. 3.23: Profils de concentration pour $c = 0,3$ (a) et $c = 0,7$ (b) dans les ensembles p-GC (bleu) et canonique (vert). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

La figure 3.23 illustre la différence entre les profils des deux ensembles, le profil de concen-

tration obtenu dans l'ensemble p-GC étant convexe alors que le profil obtenu dans l'ensemble canonique présente un amortissement linéaire avant d'atteindre une concentration de coeur très faible en comparaison de celle atteinte en p-GC. Sur toute la gamme de concentration la ségrégation est plus importante en canonique qu'en p-GC.

Concernant les susceptibilités, la figure 3.24 montre qu'on retrouve à basse température les mêmes évolutions qu'à haute température (Fig. 1.14), on peut toutefois noter que dans l'ensemble p-GC les valeurs (toujours positives) sont plus fortes.

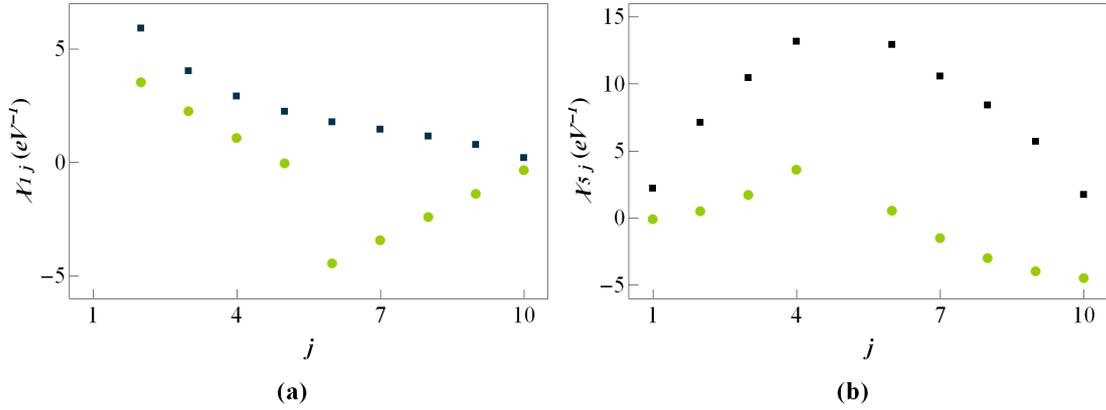


FIG. 3.24: Susceptibilité χ_{ij} entre le site i et le site j en fonction de j avec $i = 1$ (a), $i = 5$ (b), dans les ensembles p-GC (carrés) et canonique (points) pour $c = 0, 5$. $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

Rappelons qu'il n'est pas possible de décrire l'écart sur une grandeur d'équilibre à l'aide de la formule Delta en raison de la bimodalité de la DEC. Il est possible d'extrapoler cette approche au cas de distributions bimodales en prenant en compte séparément la contribution de chacun des modes.

L'influence de la taille sera discuté dans la partie suivante.

3.2.4 Interprétation des isothermes canoniques

La présence d'une boucle de germination telle que présentée sur la figure 3.25a sur une isotherme canonique est généralement considérée comme étant une signature d'une transition de phase. La construction de Maxwell (ou méthode des aires égales) permet alors de

déterminer les limites de solubilités de la lacune de miscibilité. L'isotherme canonique obtenue pour un nanofil de faible dimension présente des similitudes frappantes avec une boucle de germination puisqu'il y a un changement de signe de $\frac{\partial c}{\partial \Delta\mu}$ avec la concentration. De la même manière que la construction de Maxwell permet de déterminer les limites de solubilité de l'ensemble p-GC à partir de l'isotherme canonique, on peut se demander s'il est possible d'obtenir des informations sur la bimodalité de l'ensemble p-GC à partir de l'isotherme canonique.

3.2.4.1 Système de grande taille

Dans un premier temps, nous présentons l'interprétation de la boucle de germination qui est communément admise pour un système homogène de grande taille. Puis nous verrons quelles sont les spécificités d'un système de dimension finie.

Il peut sembler surprenant que l'isotherme canonique puisse fournir des informations sur l'ensemble p-GC. Mais d'après la formule (1.31), l'énergie libre d'un système dont la concentration c est contrainte dans l'ensemble p-GC de potentiel chimique $\Delta\mu$ est reliée à l'énergie libre du même système dans l'ensemble canonique de concentration c :

$$F_c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu^{\mathcal{P}}]} = F^{\mathcal{C}[n, c]} - n \times c \Delta\mu^{\mathcal{P}}. \quad (3.9)$$

Or $F^{\mathcal{C}[n, c]}$ peut être déterminé par intégration de l'isotherme canonique puisque $\Delta\mu^{\mathcal{C}[n, c]} = \frac{1}{n} \frac{\partial F^{\mathcal{C}[n, c]}}{\partial c}$. Ainsi il est possible de déterminer $F_c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu^{\mathcal{P}}]}$ (et par extension la DEC) directement à partir de l'isotherme canonique $\Delta\mu^{\mathcal{C}[n, c]}$.

Pour un système de grande taille, les fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC sont négligeables de sorte qu'à l'équilibre une seule concentration est accessible au système et la concentration d'équilibre de l'ensemble p-GC correspond à la concentration pour laquelle $F_c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]}$ est minimum.

A partir de là, nous allons montrer que l'isotherme p-GC peut être déterminée à partir de l'isotherme canonique dans la figure 3.25a. Dans l'ensemble canonique, la concentration $c^{\mathcal{C}}$ est fixée et non $\Delta\mu$. L'isotherme est tracée à l'aide de la relation suivante : $\Delta\mu^{\mathcal{C}[n, c]} = \frac{1}{n} \frac{\partial F^{\mathcal{C}[n, c]}}{\partial c}$. Revenons maintenant à l'ensemble p-GC et imposons $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = \Delta\mu^{\mathcal{C}[n, c^{\mathcal{C}}]}$,

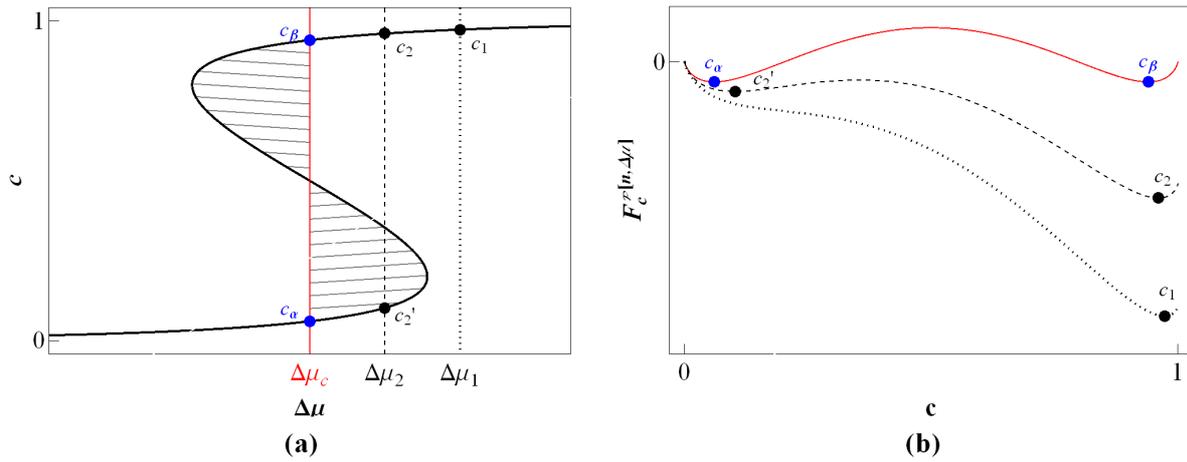


FIG. 3.25: Isotherme canonique schématique $c[\Delta\mu]$ dans le cas d'une transition de phase du premier ordre (a). Evolution schématique de $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ avec la concentration c pour $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ (rouge), $\Delta\mu_1$ (pointillé), $\Delta\mu_2$ (tireté).

la relation précédente combinée à la relation (3.9) conduisent $\left. \frac{\partial F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}}{\partial c} \right|_{c=c^c} = 0$. La concentration $c = c^c$ correspond donc bien à un extremum de $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$. De plus, $\left. \frac{\partial \Delta\mu^c[n,c]}{\partial c} \right|_{c=c^c} > 0$ implique $\left. \frac{\partial^2 F_c^{\mathcal{P}[n,c]}}{\partial c^2} \right|_{c=c^c} > 0$ et donc d'après (3.9) $\left. \frac{\partial^2 F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}}{\partial c^2} \right|_{c=c^c} > 0$ ce qui signifie que l'extremum correspond à un minimum local. A l'inverse lorsque $\left. \frac{\partial \Delta\mu^c[n,c]}{\partial c} \right|_{c=c^c} < 0$, l'extremum est un maximum.

Pour une grande valeur de $\Delta\mu$ (*i.e.* pour $\Delta\mu = \Delta\mu_1$), $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ ne présente qu'un minimum local (Fig. 3.25b) et la concentration d'équilibre de l'ensemble p-GC correspond à c_1 . Pour $\Delta\mu = \Delta\mu_2$, $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ présente deux minimums locaux c_2 et c_2' , mais ces deux minimums locaux n'ont pas la même énergie libre et c'est c_2 qui correspond à la concentration d'équilibre. Pour $\Delta\mu = \Delta\mu_c$, il y a bien deux minimums locaux et ces minimums sont de même énergie libre et correspondent aux limites de solubilité. En suivant la même démarche quel que soit $\Delta\mu$, nous en déduisons que l'isotherme p-GC correspond à l'isotherme canonique sauf que les concentrations intermédiaires $c_\alpha < c < c_\beta$ ne peuvent pas être atteintes à l'équilibre (Fig 3.26).

La différence de potentiel chimique critique $\Delta\mu_c$ peut être déterminée à partir de l'isotherme canonique et correspond à la valeur de $\Delta\mu$ pour laquelle les deux minimums ont

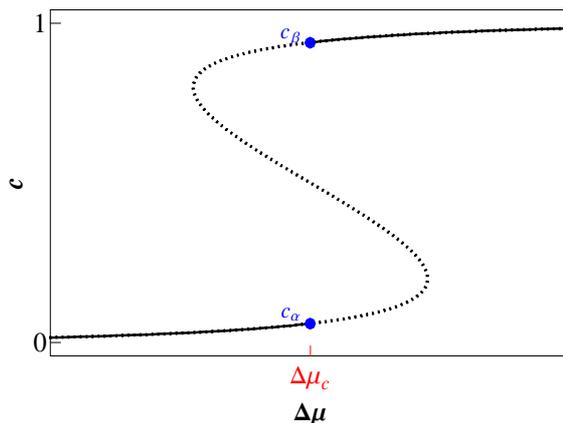


FIG. 3.26: Isotherme p-GC schématique $c[\Delta\mu]$ dans le cas d'une transition de phase du premier ordre (continue). L'isotherme canonique est rappelée en pointillé.

la même énergie libre ($F_{c_\alpha}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu_c]} = F_{c_\beta}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu_c]}$). Or $F_{c_\beta}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]} = F_{c_\alpha}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]} + \int_{c_\alpha}^{c_\beta} \frac{\partial F^{c[n, c]}}{\partial c} dc = F_{c_\alpha}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]} + n \int_{c_\alpha}^{c_\beta} (\Delta\mu^{c[n, c]} - \Delta\mu) dc$. Ce qui conduit pour $\Delta\mu = \Delta\mu_c$ à :

$$\int_{c_\alpha}^{c_\beta} (\Delta\mu^{c[n, c]} - \Delta\mu) dc = 0. \quad (3.10)$$

La construction de Maxwell consiste alors à trouver la valeur de $\Delta\mu$ pour laquelle les deux aires hachurées sur la figure 3.25a sont égales et ainsi de s'assurer que la relation (3.10) est bien vérifiée. Pour une transition du premier ordre, la construction de Maxwell permet donc de déterminer les limites de solubilités et ainsi le diagramme de phase.

3.2.4.2 Système de petite taille

Il y a deux différences fondamentales entre un système de petite taille et un système de très grande taille :

- les fluctuations en concentration dans l'ensemble p-GC ne sont plus négligeables et la concentration d'équilibre (*i.e.* la concentration moyenne) de l'ensemble p-GC ne correspond plus nécessairement à la concentration pour laquelle $F_c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]}$ est minimum.
- pour un système de petite taille, la concentration nominale est une grandeur discrète. Ainsi un minimum local de l'énergie libre ne peut être déterminé simplement à l'aide

de la dérivée de l'énergie libre.

Malgré ces différences, la relation (3.9) reste valable quelle que soit la taille considérée, il est ainsi possible de tirer de nombreuses informations sur l'ensemble p-GC à partir de l'isotherme canonique.

Pour une raison de simplicité, nous définissons à nouveau la différence de potentiel chimique canonique :

$$\Delta\mu^{C[n,\{n_A,n_A+1\}]} = F^{C[n,n_A+1]} - F^{C[n,n_A]}. \quad (3.11)$$

Cette grandeur correspond bien à la dérivée discrète de l'énergie libre. L'isotherme canonique d'un nanofil de 10 atomes est représentée sur la figure 3.27a. Nous avons choisi de représenter cette isotherme à l'aide de barres verticales de hauteur $1/n$ car $\Delta\mu^C$ n'est pas une grandeur associée à une seule concentration mais c'est une grandeur qui fait le lien entre les énergies libres pour deux concentrations voisines $c = \frac{n_A}{n}$ et $c = \frac{n_A+1}{n}$.²

En dérivant la relation 3.9 en fonction de la concentration nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\partial F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}}{\partial c} = n (\Delta\mu^{C[n,c]} - \Delta\mu^{\mathcal{P}}). \quad (3.12)$$

La relation 3.12 montre que :

- pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} < \Delta\mu^{C[n,c]}$ alors $\frac{\partial F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}}{\partial c} > 0$ et $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}$ croît avec c
- pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} > \Delta\mu^{C[n,\{n_A,n_A+1\}]}$ alors $\frac{\partial F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}}{\partial c} < 0$ et $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}}]}$ décroît avec c .

²Cette isotherme peut sembler surprenante pour un lecteur habitué à étudier des systèmes de grande dimension. En effet pour un système infini, quand c tend vers 1, $\Delta\mu$ tend vers l'infini ce qui n'est pas le cas pour un système fini.

Pour bien comprendre cette différence entre un système fini et un système infini, considérons un objet (qui peut être aussi bien une chaîne qu'un agrégat 3D) constitué de n atomes et étudions la différence d'énergie libre $F^{C[n,n_A=n]} - F^{C[n,n_A=n-1]}$ entre un tel objet de composition $n_A = n$ et le même objet mais de composition $n_A = n - 1$. Considérons un cas simple où l'énergie interne de l'objet est nulle quelle que soit sa composition. Pour $n_A = n$, il n'y a qu'une seule configuration possible et $F^{C[n,n_A=n]} = 0$. Pour $n_A = n - 1$, le nombre de configurations accessibles au système vaut n et l'énergie libre associée vaut $F^{C[n,n_A=n-1]} = -k_B T \ln n$. Lorsque n tend vers l'infini, la différence d'énergie libre entre ces deux compositions tend vers $+\infty$ et $\Delta\mu$ diverge. C'est donc bien la grande taille du système qui impose par l'intermédiaire de l'entropie que $\Delta\mu$ diverge quand c tend vers 1 ou de manière équivalente quand c tend vers 0.

Par exemple, pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = \Delta\mu_1$ (Fig. 3.27a), $\Delta\mu^{\mathcal{P}} < \Delta\mu^{\mathcal{C}[n,c]}$ quelle que soit la concentration c et $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}]}}$ est strictement croissant avec c (Fig. 3.27b). La concentration de plus basse énergie de l'ensemble $\mathcal{P}[n, \Delta\mu_1]$ est $c = 0$. Cette concentration correspond à la concentration la plus probable (et donc au maximum de la DEC, mais ce n'est pas la concentration d'équilibre de l'ensemble p-GC puisque des concentrations non nulles sont également accessibles. Pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = \Delta\mu_2$, $\Delta\mu^{\mathcal{P}} < \Delta\mu^{\mathcal{C}[n,c]}$ pour $c < 0,9$ et $\Delta\mu^{\mathcal{P}} > \Delta\mu^{\mathcal{C}[n,c]}$ pour $c > 0,9$, on en déduit que $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu^{\mathcal{P}]}}$ présente deux minimums en $c = 0$ et $c = 1$. Similairement, l'isotherme canonique permet de prédire que $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu_3]}$ présente deux minimums en $c = 0,2$ et en $c = 1$.

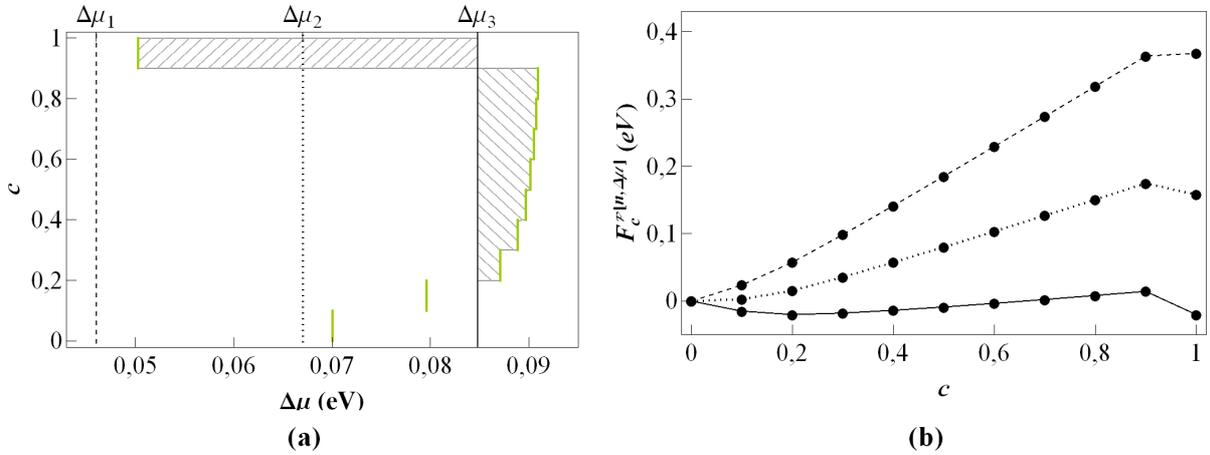


FIG. 3.27: Isotherme canonique $c[\Delta\mu]$ (vert) (a). Evolution de $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ avec la concentration c pour $\Delta\mu = \Delta\mu_1$ (tireté), $\Delta\mu_2$ (pointillé), $\Delta\mu_3$ (continu). Les valeurs de $\Delta\mu_1$, $\Delta\mu_2$ et $\Delta\mu_3$ sont reportées sur la figure (a). Les zones hachurées sur la figure (a) servent pour la construction de Maxwell. $T = 100$ K, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

La présence de deux minimums locaux sur la courbe $F_c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu_3]}$ de c (et donc de deux maximums sur la DEC) est conditionnée à la présence d'un retour sur l'isotherme canonique (*i.e.* $\Delta\mu^{\mathcal{C}[n,\{n_A+1,n_A+2\}]} < \Delta\mu^{\mathcal{C}[n,\{n_A,n_A+1\}]}$ pour au moins une valeur de n_A)

Pour un système fini, la topologie de la DEC peut être déterminée à partir de la topologie de l'isotherme canonique. Précisons également que le formalisme présenté ici est valable quelle que soit la dimension du système et peut donc être également utilisée pour des agrégats 3D.

Du fait de la topologie de l'isotherme canonique, lorsque la DEC présente deux maximums, la concentration du deuxième maximum vaut nécessairement 1 et correspond donc au mode pur A.^a La concentration de l'autre maximum peut varier entre 0 et $\frac{n-2}{n}$ et est associée au mode cœur coquille.

^aDans le cas où V l'emporte sur τ il peut y avoir 3 maximums du fait de la topologie de l'isotherme canonique (Fig. 3.10a).

3.2.5 Construction de Maxwell

La construction de Maxwell peut également être appliquée à un système fini. Pour $\Delta\mu^{\mathcal{P}} = \Delta\mu_3$, les deux aires hachurés de la figure 3.27a sont égales, ce qui permet de s'assurer que les deux minimums de $F_c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu_3]}$ ont la même énergie libre (*i.e.* $F_{c=0,2}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu_3]} = F_{c=1}^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu_3]}$). Les deux maximums de la DEC ont alors le même poids statistique. La figure 3.28 présente les concentrations des deux maximums de la DEC ainsi que la concentration nominale $c^{\mathcal{P}}$ correspondant (*i.e.* la concentration nominale pour laquelle les deux maximums de la DEC ont le même poids statistique).

Par rapport à un système infini, les informations fournies par la construction de Maxwell sont très limitées. Pour illustrer cela, étudions les DEC pour différentes concentrations à $T = 200$ K. Par analogie avec le diagramme de phase d'un système de grande dimension, une lecture trop rapide de la figure 3.28 pourrait faire croire qu'il n'y pas de bimodalité pour $c^{\mathcal{P}} < 0,4$ et que lorsque $0,4 < c^{\mathcal{P}} < 1$, il y a bimodalité entre le mode pur A et le mode de faible concentration dont la concentration maximale vaut 0,4. Mais la figure 3.29 montre que pour $c^{\mathcal{P}} = 0,35$ la DEC est bimodale (puisqu'elle présente deux maximums). De plus les caractéristiques du mode de basse concentration dépendent fortement de la concentration moyenne ³. Ainsi, le maximum du mode de basse concentration correspond

³Cela n'est pas sans rappeler les résultats de Y. Le Bouar qui a montré dans le cadre d'une modélisation continue de type champ de phase que pour une nanoparticule de petite taille présentant une démixtion cœur

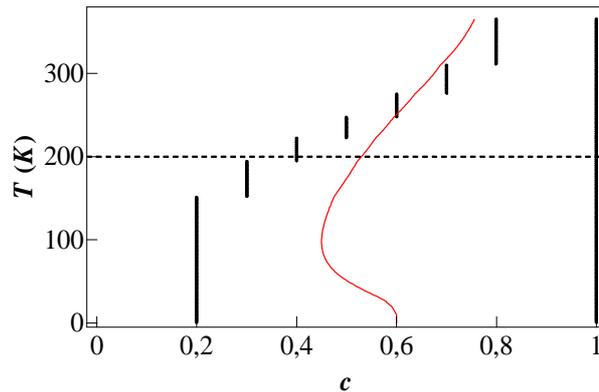


FIG. 3.28: Evolution de concentrations obtenues par la construction de Maxwell en fonction de la température (noir). La ligne rouge représente la concentration moyenne de l'ensemble p-GC correspondant au $\Delta\mu$ obtenu par la construction de Maxwell. $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

à $c = 0,2$ pour $c^{\mathcal{P}} = 0,35$, à $c = 0,4$ pour $c^{\mathcal{P}} = 0,53$, à $c = 0,7$ pour $c^{\mathcal{P}} = 0,7$. En revanche pour $c^{\mathcal{P}} = 0,9$, la DEC n'est plus bimodale puisqu'il n'y a qu'un maximum. Du fait de l'importance des fluctuations en concentration, la construction de Maxwell (Fig. 3.28) ne fournit des informations sur la bimodalité que pour la concentration $c^{\mathcal{P}}$ pour laquelle le poids statistique du maximum du mode de basse concentration est le même que celui d'une configuration pure A (Fig. 3.29b).

3.2.6 Diagramme de bimodalité

Pour tracer un diagramme de bimodalité, il est nécessaire de choisir un critère de bimodalité permettant de définir si une DEC est bimodale ou non. Jusqu'à présent, nous avons implicitement pris le critère suivant : une DEC est bimodale si elle présente au moins deux maximums locaux ([67] p32). L'isotherme canonique permet alors de caractériser la bimodalité. En effet, d'après la morphologie de l'isotherme canonique, pour le système considéré, il y a deux maximums locaux sur la DEC si seulement si :

coquille, la concentration d'équilibre des phases dépend de la concentration moyenne de la particule [66] (p28).

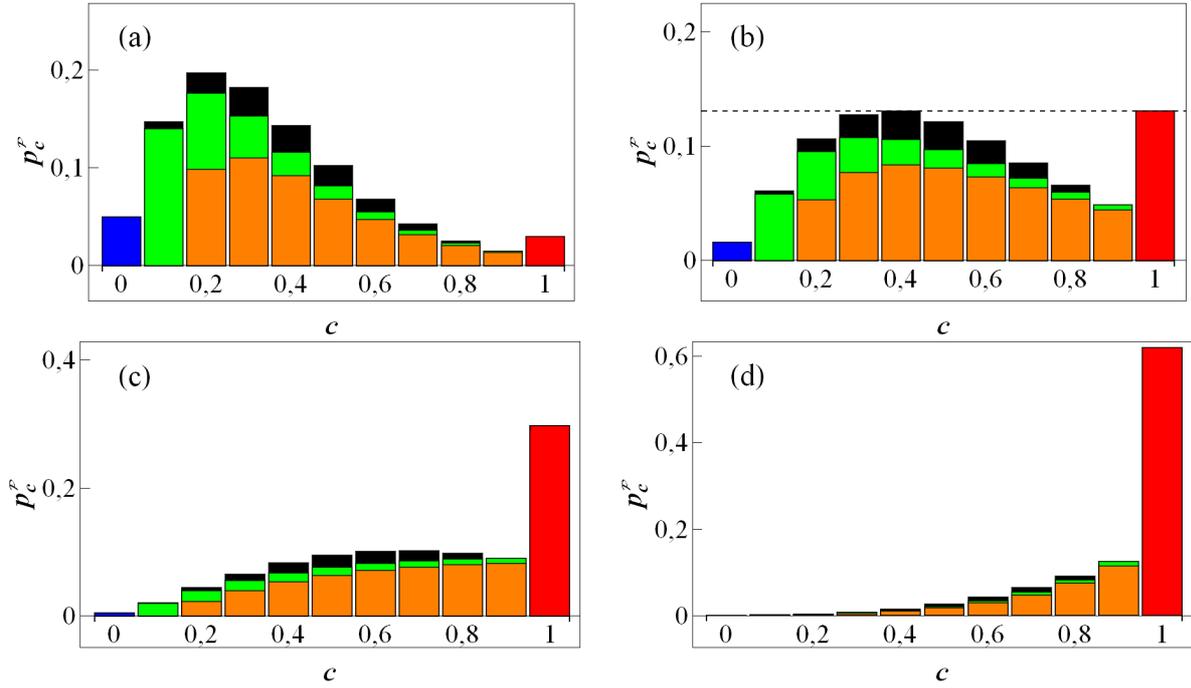


FIG. 3.29: DEC à $T = 200$ K pour $c^{\mathcal{P}} = 0,35$ (a), $c^{\mathcal{P}} = 0,53$ (b), $c^{\mathcal{P}} = 0,7$ (c) et $c^{\mathcal{P}} = 0,9$ (d). Configurations pure A (rouge), pure B (bleu), cœur-coquille (orange), Janus (vert), autre (noir). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

$$\Delta\mu^{C[n,\{n-1,n\}]} < \Delta\mu^{\mathcal{P}} < \Delta\mu^{C[n,\{n-2,n-1\}]}, \quad (3.13)$$

ces différences de potentiel chimique limites peuvent être lues sur l'isotherme canonique ou déterminées à l'aide de (1.18) et (3.11) :

$$\begin{cases} \Delta\mu^{C[n,\{n-1,n\}]} = -k_B T \ln \frac{e^{\beta(\tau+V)} + 2e^{2\beta\tau} + 2(n-3)e^{2\beta(\tau+V)} + (n-3)e^{\beta(3\tau+V)} + \frac{1}{2}(n-4)(n-3)e^{3\beta(\tau+V)}}{2 + (n-2)e^{\beta(\tau+V)}} \\ \Delta\mu^{C[n,\{n-2,n-1\}]} = \tau + V - k_B T \ln (2 + (n-2)e^{\beta(\tau+V)}) \end{cases} \quad (3.14)$$

Ainsi pour une température donnée, il y a bimodalité pour une concentration nominale $c^{\mathcal{P}}$ vérifiant :

$$c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu = \Delta\mu^{C[n,\{n-1,n\}]}] < c^{\mathcal{P}} < c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu = \Delta\mu^{C[n,\{n-2,n-1\}]}]. \quad (3.15)$$

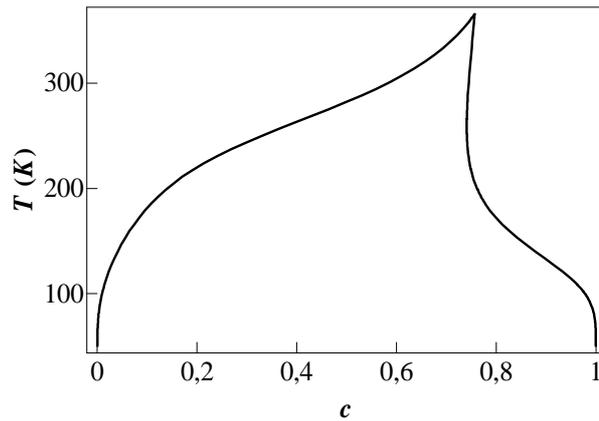


FIG. 3.30: Diagramme de bimodalité. Température limite de bimodalité en fonction de la concentration nominale. $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

Le diagramme des limites de bimodalité est déterminé à l'aide de cette relation et de la relation (1.35) (Fig. 3.30). Il y a donc bimodalité uniquement pour les concentrations nominales intermédiaires. Plus la température est faible plus la gamme de concentration pour laquelle il y a bimodalité est large. Au-dessus de 350 K, il n'y a plus de bimodalité observée alors qu'en-dessous de 100 K, la bimodalité est observée pour quasiment toutes les concentrations nominales.

Vérifions que ce diagramme donne des limites de bimodalité satisfaisantes en étudiant en détail quelques DEC. Un premier résultat surprenant est que le diagramme prédit que pour des concentrations inférieures à $2/n$ il y a bimodalité alors que nous avons vu que pour l'état de base, il n'y a pas de bimodalité pour une concentration nominale inférieure à $2/n$ (§ 3.2.2.2). La figure 3.31 présente la DEC pour $c = 0,1$ pour $T = 100$ K. Il y a bien un minimum local sur la DEC, mais le mode pur A est négligeable car la probabilité d'avoir un nanofil pur A est inférieure à 5×10^{-5} . Cette bimodalité peut donc être négligée.

La figure 3.32 présente les DEC pour une forte concentration nominale pour une température inférieure à la limite de bimodalité et pour une température au-dessus de la limite de bimodalité. Il y a bien un minimum local uniquement pour une température en dessous de la température limite. Cependant, il est légitime de se demander si les deux DEC ne devraient pas être considérées comme bimodales. En effet, cette DEC peut être décrite en considérant qu'il y a un mode CC très étalé dont la concentration moyenne est proche de 1

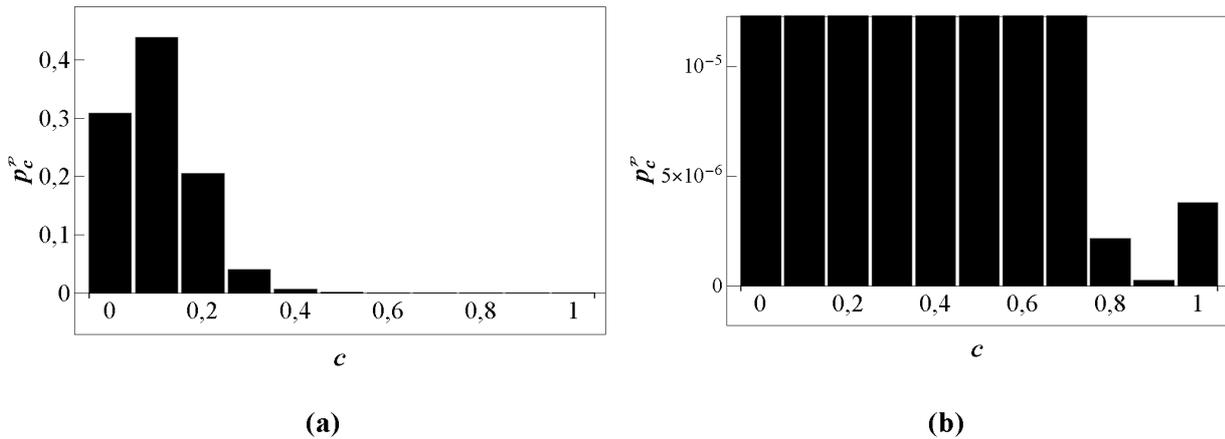


FIG. 3.31: DEC. $T = 100$ K, $n = 10$, $c^P = 0, 1$. La figure (b) est un zoom de la figure (a). $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

et un mode pur A . Cela montre que les limites de bimodalité ne sont pas aussi claires que le sont les limites des transitions de phase pour un système de dimension infinie. Dans l'annexe H, nous montrons qu'en prenant comme critère de bimodalité un critère utilisé en traitement du signal [68, 69] cela conduit à l'obtention d'un diagramme de bimodalité différent qui ne considère pas comme étant bimodale la DEC de la figure 3.31 et qui peut ou non considérer comme étant bimodale la DEC de la figure 3.32. L'avantage de ces techniques est qu'il est possible d'ajuster les critères de bimodalité choisis à des exigences précises. Mais cela est également un inconvénient puisque le résultat obtenu sera moins général.

Précisons que le diagramme de bimodalité ne fournit pas des limites de solubilité et ne donne pas une caractérisation des deux modes de la bimodalité. En effet pour une température donnée, les caractéristiques du mode de basse concentration dépendent de la concentration nominale considérée : plus la concentration nominale est élevée, plus la concentration moyenne du mode de basse concentration augmente.

Pour avoir plus d'informations sur les caractéristiques de la bimodalité, nous proposons d'ajouter des informations sur le diagramme de bimodalité. La concentration correspondant au maximum du mode de CC peut être obtenue simplement à l'aide de l'isotherme canonique. Sur la figure 3.33, les lignes de couleur représentent l'évolution de $c^P[\Delta\mu = \Delta\mu^{c[n, \{n_A, n_{A+1}\}]}]$ en fonction de la température pour différentes valeurs de n_A entre 3 et 7. En effet $\Delta\mu^{c[n, \{n_A, n_{A+1}\}]}$

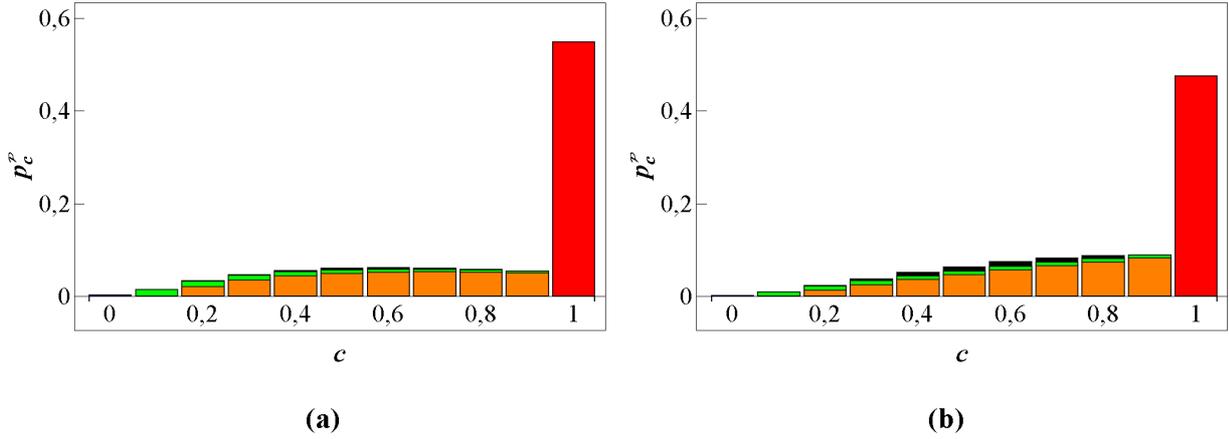


FIG. 3.32: DEC à $T = 150$ K (a) et $T = 180$ K (b) pour $c^{\mathcal{P}} = 0,8$. Configuration pure A (rouge), configuration pure B (bleu), configuration cœur coquille (orange), configuration Janus (vert), autre (noir). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

étant croissant avec n_A (pour $n_A < n-1$), en $\Delta\mu = \Delta\mu^{c[n, \{n_A, n_A+1\}]}$, les maximums de la DEC correspondent aux compositions n_A et $n_A + 1$. Ainsi pour $c^{\mathcal{P}[\Delta\mu = \Delta\mu^{c[n, \{n_A-1, n_A\}]}]} < c^{\mathcal{P}[\Delta\mu]} < c^{\mathcal{P}[\Delta\mu = \Delta\mu^{c[n, \{n_A, n_A+1\}]}]}$, la composition du maximum du mode de basse concentration vaut n_A . Par exemple pour la composition et la température correspondant à la croix verte, la composition du maximum du mode de basse concentration correspond à $n_A = 3$. Plus la température et la concentration sont faibles, plus la composition du maximum est faible et proche de $n_A = 2$.

Enfin, nous souhaitons rajouter une information sur le poids statistique de chacun des modes. Le poids statistique du mode pur A correspond directement à $\rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]}$ et comme il n'y a que deux modes, le poids du mode CC vaut nécessairement $1 - \rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]}$. Sur le diagramme de bimodalité, nous représentons l'évolution avec la température de la concentration nominale $c^{\mathcal{P}}$ pour laquelle $\rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]} = x$ pour plusieurs valeurs de x . Ainsi, à la coordonnée correspondant à la croix verte, le poids statistique du mode pur A est compris entre 0,1 et 0,25. Quand T tend vers 0 K, $c^{\mathcal{P}}[\rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]} = x]$ tend vers $\frac{x(n-2)+2}{n}$ car les seules concentrations accessibles sont $c = 2/n$ et $c = 1$. Plus la température est élevée, plus le poids statistique du mode pur A est faible cela s'expliquant de par l'étalement du mode CC avec une augmentation de la température.

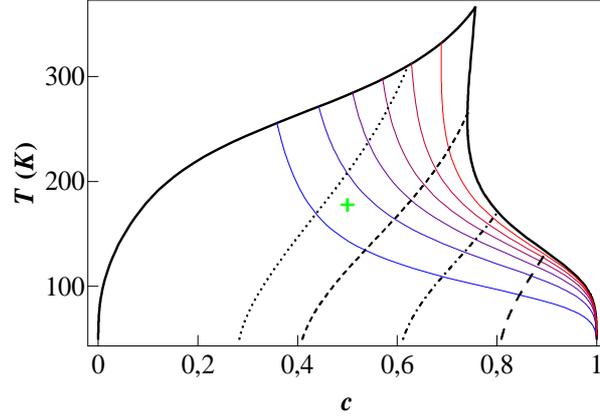


FIG. 3.33: Limites de bimodalité (noir continu). Evolution de $c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu=\Delta\mu^{c[n,\{n_A,n_{A+1}\}]]$ avec la température pour n_A variant entre 2 (bleu) et 7 (rouge) selon un dégradé de couleur. Evolution avec T des concentrations $c^{\mathcal{P}}$ telles que $\rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]} = 0,1$ (pointillé), $0,25$ (tireté court), $0,5$ (tireté pointillé), $0,75$ (tireté long). $n = 10$, $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

3.2.7 Température maximale de bimodalité

Etudions la température maximale de bimodalité T_C en fonction des paramètres énergétiques et de la longueur de la chaîne. T_C est la température pour laquelle le membre de droite et le membre de gauche de l'inégalité (3.13) sont égaux :

$$-3e^{\frac{V}{k_B T_C}} + 2e^{\frac{\tau}{k_B T_C}} + 2(n-1)e^{\frac{\tau+2V}{k_B T_C}} + (n-3)e^{\frac{2\tau+V}{k_B T_C}} + \left(2 - \frac{1}{2}n(n-1)\right)e^{\frac{2\tau+3V}{k_B T_C}} = 0 \quad (3.16)$$

Lorsque $\tau = 0$, en posant $E = e^{\frac{V}{k_B T_C}}$ l'équation précédente devient une équation d'ordre 3 :

$$2 + (n-6)E + 2(n-1)E^2 + \left(2 - \frac{1}{2}n(n-1)\right)E^3 = 0 \quad (3.17)$$

Pour une taille donnée il n'y a qu'une solution positive pour E . T_C varie donc linéairement avec V selon la relation suivante : $T_C = \frac{V}{k_B \ln E}$.

Lorsque τ tend vers l'infini, l'équation (3.16) permet de déterminer T_C :

$$T_C = \frac{2V}{k_B \ln \frac{n-3}{\left(\frac{1}{2}n(n-1)-2\right)}} \quad (3.18)$$

La figure 3.34 gauche représente l'évolution de T_C avec V pour trois valeurs de τ . Aux limites $\tau = 0$ et $\tau \rightarrow +\infty$, T_C augmente bien linéairement avec V . C'est donc bien le paramètre V qui est le moteur de la bimodalité. τ favorise également la bimodalité puisque T_C augmente avec τ , mais cette augmentation est limitée étant donné que même lorsque τ diverge, la température T_C sature. Pour une valeur finie et non nulle de τ , lorsque $V \ll \tau$, $T_C[V]$ vérifie la relation (3.18). Puis lorsque $\tau \gg V$, la pente de la courbe $T_C[V]$ est la même que dans le cas $V = 0$.

La figure 3.34 droite présente l'évolution de la pente de $T_C[V]$ avec la longueur du nanofil. Plus la chaîne est longue, plus cette pente est faible ce qui veut dire que la température critique diminue lorsque la longueur de chaîne augmente. Pour les longues chaînes, τ n'a pas d'influence sur la bimodalité. Mais plus la chaîne est courte, plus la proportion des sites de bord est important et plus l'effet de τ est important.

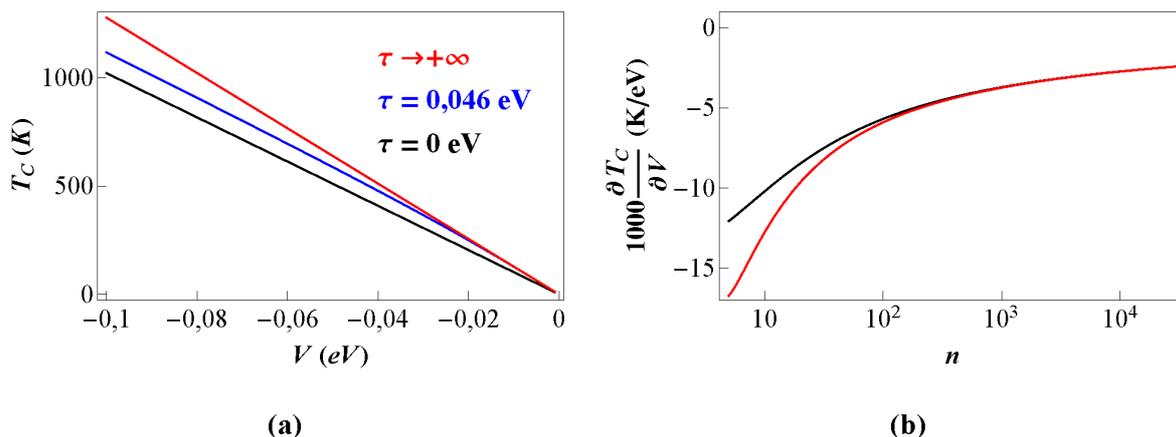


FIG. 3.34: Evolution de T_C avec V pour un nanofil de 10 atomes (a). Pente de la courbe $T_C[V]$ en fonction de la longueur de la chaîne (b). $\tau = 0$ (noir), $\tau = 46$ meV (bleu), $\tau \rightarrow +\infty$ (rouge).

3.2.8 Influence de la longueur du nanofil

Pour un nanofil infini, il n'y a plus de bimodalité car il n'y a pas de transition de phase. La taille joue donc un rôle essentiel dans la possible coexistence de différents modes dans l'ensemble p-GC. Etudions l'influence de n sur la bimodalité à l'aide des isothermes. La

figure 3.35 présente les isothermes canonique et p-GC pour $n = 20$ et $n = 50$ à $T = 100$ K. La différence entre les ensembles diminue avec une augmentation de la taille. Néanmoins, si l'isotherme p-GC est monotone, l'isotherme canonique présente toujours un "point de retour" pour $\Delta\mu^{C[n,\{n-1,n\}]}$. Il ne peut pas y avoir bimodalité s'il n'y a pas ce "point de retour". Pour une température donnée, la taille limite pour laquelle ce "point de retour" disparaît correspond à la taille limite pour laquelle la bimodalité peut être observée.

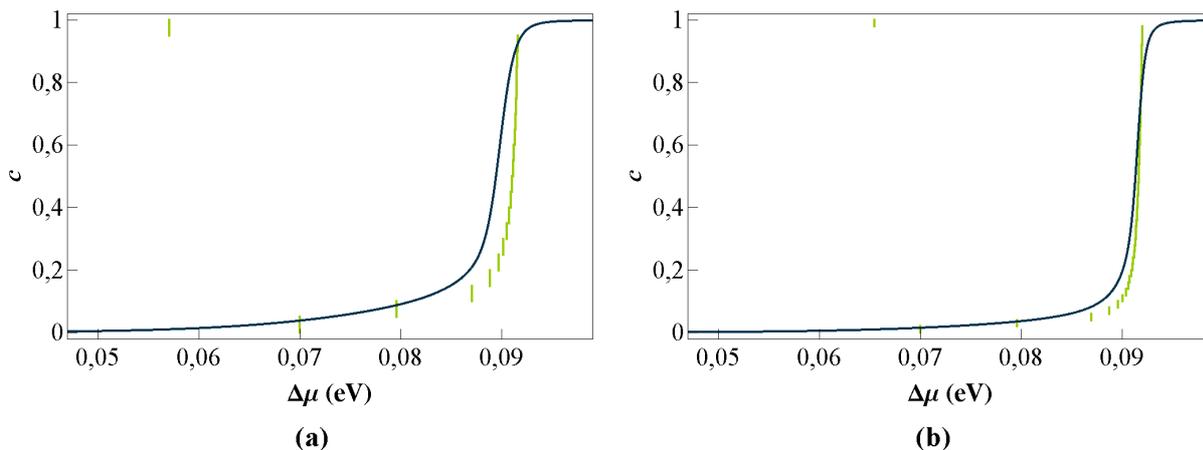


FIG. 3.35: Isotherme $c[\Delta\mu]$ pour l'ensemble canonique (vert) et p-GC (bleu). $n = 20$ (a), $n = 50$ (b). $T = 100$ K. $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

La figure 3.36 présente l'évolution de la température maximale de bimodalité en fonction de la longueur du nanofil pour l'alliage AgCu. Cette température diminue d'abord rapidement avec la longueur de la chaîne pour les petites tailles mais diminue plus lentement ensuite. Ainsi, à $T = 100$ K, il peut y avoir bimodalité (et donc un retour sur l'isotherme canonique) jusqu'à des tailles proches de 10000 atomes.

La construction de Maxwell peut être utilisée à partir des isothermes canoniques et permet de déterminer la concentration moyenne et la concentration du maximum des deux modes lorsque ces deux modes ont la même amplitude. La figure présente le diagramme ainsi obtenu pour $n = 10$, $n = 20$ et $n = 50$:

La température maximale donnée par ce diagramme correspond bien au T_C de la figure 3.36. Plus la température est faible, plus le contraste entre les deux modes est important. Mais comme nous l'avons déjà vu, du fait de la présence de fluctuations en concentration,

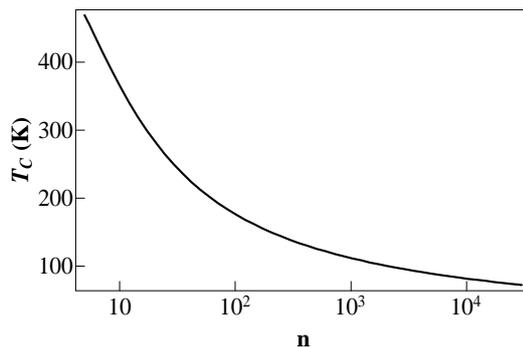


FIG. 3.36: Evolution de la température maximale de bimodalité en fonction de la longueur de la chaîne pour l'alliage AgCu. $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

la construction de Maxwell ne fournit qu'une information très limitée sur la bimodalité puisqu'elle ne la caractérise que pour une concentration moyenne donnée.

La figure 3.38a présente les limites de la bimodalité pour différentes tailles. La température maximale de bimodalité correspond également bien au T_C de la figure 3.36. Pour une concentration nominale donnée, la température limite diminue bien avec une augmentation de la taille sauf pour des concentrations proches de 0,8. Pour avoir une caractérisation plus précise de la bimodalité, nous avons également représenté la concentration nominale limite pour laquelle la concentration du maximum du mode de basse concentration vaut 1/2. En dessous de cette concentration limite, les deux modes sont bien séparés en concentration. La figure 3.38a présente également les concentrations nominales pour lesquelles le poids statistique du mode pur A vaut 10% et 90%. La figure 3.38b est issue de la figure 3.38a et présente un diagramme de bimodalité "marquée" et permet donc de s'assurer qu'il y a bien deux modes qui représentent chacun au moins 10% de la DEC et dont les maximums sont bien distincts. La diminution de l'importance de la bimodalité avec une augmentation de la taille est bien nette. Ainsi à $T = 100$ K, pour un amas de 50 atomes, bien qu'il y ait de la bimodalité, celle-ci est pratiquement négligeable alors qu'elle est nette pour des amas de 10 ou 20 atomes.

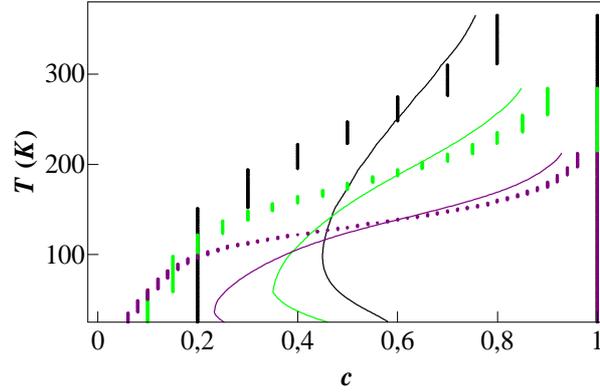


FIG. 3.37: Evolution de la concentration moyenne (trait fin) et des concentrations des maximums des deux modes (trait épais) obtenues par la construction de Maxwell en fonction de la température. $n = 10$ (noir), $n = 20$ (vert), $n = 50$ (violet). $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

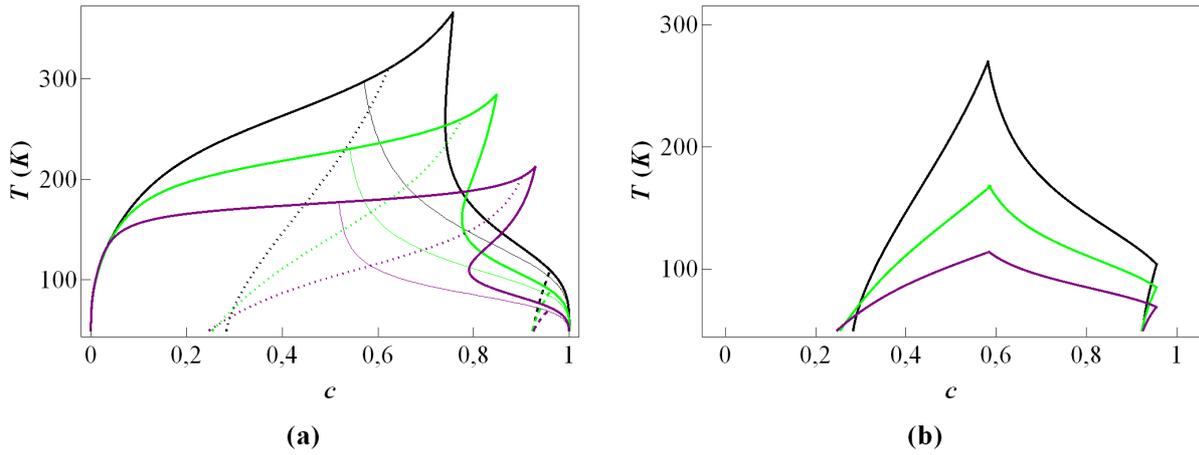


FIG. 3.38: (a) : Evolution avec la température des limites de bimodalité (trait épais), de $c^{\mathcal{P}}[\Delta\mu=\Delta\mu^{c[n, \{n_A, n_{A+1}\}]}]$ pour $n_A = n/2$ (trait fin), des concentrations $c^{\mathcal{P}}$ pour lesquelles $\rho_{n_A=n}^{\mathcal{P}[n]} = 0, 1$ (pointillé) et 0,9 (tireté). La figure (b) est extraite de la figure (a) et présente la zone en dessous de laquelle il y a deux modes représentant chacun au moins 10% de la DEC et pour laquelle la concentration du maximum du mode de basse concentration est inférieure à 0,5. $n = 10$ (noir), $n = 20$ (vert), $n = 50$ (violet). $\tau = 46$ meV et $V = -30$ meV.

3.3 Discussion sur les transitions de phase

De nombreuses études s'attachent à déterminer le diagramme de phase de nanoparticules en s'appuyant sur le diagramme de phase d'un système infini. Mais plus les nanoparticules considérées sont petites, plus des effets liés à la taille finie du système jouent un rôle prépondérant dans l'équilibre. On peut se demander si un changement de "paradigme" n'est pas nécessaire ?

L'étude de l'équilibre de nanofils dans les ensembles canonique et p-GC a permis de comprendre un certain nombre de phénomènes liés à la taille finie du système. Nous pensons que les résultats que nous avons obtenus peuvent être en partie étendus à des systèmes 2D et 3D et mettre en relief les limites de l'utilisation du diagramme de phase d'un système infini pour l'étude de nanoparticules de petite taille.

Nous nous proposons de décrire d'abord les propriétés bien connues d'un système infini présentant une transition de phase du premier ordre, puis de diminuer la taille du système.

Pour un système infini, les fluctuations de la concentration dans l'ensemble p-GC sont négligeables dans le domaine de la solution solide et la DEC présente un seul pic. Pour une température inférieure à la température critique (système à tendance à la démixtion de dimension supérieure à 1), l'isotherme est discontinue et présente un saut de concentration en $\Delta\mu_c$. Quand $\Delta\mu$ tend vers $\Delta\mu_c^-$ (resp. $\Delta\mu_c^+$) le système est homogène et sa concentration tend vers la limite de solubilité basse c_α (resp. haute c_β) du diagramme de phase. A $\Delta\mu_c$ les deux phases ont la même énergie libre, elles sont donc équiprobables et la DEC présente deux pics de même hauteur. Dans l'ensemble canonique, l'isotherme est continue. Pour une concentration située dans la lacune de miscibilité, le système se divise en deux phases homogènes dont les concentrations correspondent aux limites de solubilité. La proportion des deux phases est alors donnée par la règle des bras de levier. Chaque phase constitue un système infini en équilibre avec un réservoir (l'autre phase), ce qui explique la cohérence entre les limites de solubilité des deux ensembles. Les deux phases sont séparées par une interface d'énergie libre négligeable. Les propriétés des phases (les limites de solubilité par exemple) sont complètement indépendantes de la concentration du système.

Pour un système fini, mais de très grande taille, les deux ensembles peuvent être inter-

prétés à l'aide des considérations précédentes tirée du système infini. On note cependant quelques différences. L'isotherme dans l'ensemble p-GC devient continue et monotone du fait des fluctuations en concentration. Pour $c < c_\alpha$ ou $c > c_\beta$, la DEC est monomodale. La concentration correspondant au pic de la DEC est égale à c . Dans le domaine de concentration situé entre les deux limites de solubilité, la DEC est bimodale. Les concentrations correspondant à ces pics sont indépendantes de la valeur de c lorsque $c_\alpha < c < c_\beta$. Ces concentrations sont égales aux limites de solubilité. La montée très raide de l'isotherme correspond à un peuplement croissant de la phase de forte concentration au détriment de la phase de faible concentration. Dans l'ensemble canonique, les deux phases en coexistence dans la lacune de miscibilité sont de grande taille mais ne sont plus infinies. La présence de l'interface n'est alors plus totalement négligeable et l'isotherme dans l'ensemble canonique présente une boucle de germination en forme de "S" caractéristique d'une transition de phase du premier ordre d'un système homogène. Le théorème des aires égales (ou théorème de Maxwell) peut servir à déterminer $\Delta\mu_c$ et les limites de solubilité du diagramme de phase à partir de l'isotherme dans l'ensemble canonique. Pour la valeur de $\Delta\mu_c$ déterminée par la construction de Maxwell, les deux modes de la DEC dans l'ensemble p-GC sont équiprobables.

Pour un système fini de petite taille, les fluctuations en concentration deviennent importantes. Aux faibles ou fortes concentrations la DEC dans l'ensemble p-GC est monomodale, le mode étant plus ou moins étalé. Pour les concentrations intermédiaires, la DEC devient bimodale, un mode étant défini par ses caractéristiques principales : la position du maximum, la moyenne en concentration, l'étalement, la variance... Une augmentation de la concentration nominale moyenne modifie non seulement la proportion des deux modes, mais également l'ensemble de leurs caractéristiques.⁴ Dans l'ensemble canonique, l'isotherme est discrète (du fait de la taille finie) et présente un "point de retour" en $\Delta\mu$. Le théorème de Maxwell peut être utilisé pour déterminer la valeur de $\Delta\mu_c$, pour laquelle les maxima des deux modes de la DEC dans l'ensemble p-GC sont égaux. Les concentrations moyennes correspondant à cha-

⁴Dans le cas d'un nanofil, les caractéristiques du mode de forte concentration (mode pur en l'espèce ségrégeante) sont indépendantes de la concentration, mais nous ne savons pas si cela est une propriété spécifique aux systèmes 1D.

cun de ces modes sont l'équivalent des limites de solubilité à la différence près que l'ensemble des caractéristiques de ces modes change avec la concentration nominale.

Pour corroborer la vision que nous proposons, nous souhaitons étudier l'équilibre d'un système à tendance à la démixtion de dimension supérieure à 1. Des conditions périodiques seront utilisées pour éliminer le phénomène de ségrégation et isoler l'effet dû à la taille. Nous étudierons alors l'influence de la taille sur les isothermes canonique et p-GC et sur les phénomènes de bimodalité et de transition de phase.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence du paramètre V sur la composition chimique d'équilibre d'un nanofil dans les deux ensembles statistiques. A haute température, nous avons comparé l'équilibre d'un nanofil constitué d'un alliage à préférence à l'ordre homoatomique pour lequel V est négatif à celui d'un alliage formant une solution idéale. Plus V est négatif, plus l'effet d'alliage est important et plus la concentration d'interface AB , c_{AB} , est faible. Quel que soit l'ensemble statistique, l'effet d'alliage conduit à une augmentation de la pente des isothermes $c[\Delta\mu]$ et de celle des isothermes de ségrégation $c_p[\Delta\mu]$. La préférence à l'ordre homoatomique entraîne ainsi un amortissement du profil de concentration et favorise la ségrégation de l'espèce minoritaire. Dans l'ensemble p-GC, les susceptibilités sont positives quels que soient les sites considérés. La présence d'un atome de nature donnée sur un site favorise la présence d'atomes de même nature sur tous les autres sites. Cet effet diminue avec la distance entre les sites. Dans l'ensemble canonique, la contrainte canonique s'oppose à cet effet et la présence d'un atome de nature donnée sur un site favorise (resp. défavorise) la présence d'atomes de même nature sur les sites proches (resp. éloignés).

L'écart entre les ensembles canonique et p-GC pour une grandeur $\langle Q \rangle$ est bien estimé à l'aide de la méthode Delta. Les fluctuations en concentration étant plus importantes pour $V < 0$ que pour $V = 0$, l'écart entre les ensembles est également plus grand.

A basse température, l'effet d'alliage (gouverné par V) et l'effet de cohésion (gouverné par τ) sont amplifiés. Les configurations de plus basse énergie qui minimisent le nombre d'interfaces AB et qui maximisent sur les bords le nombre d'atomes de l'espèce la moins cohésive

sont favorisées. Pour une composition donnée, les configurations de type cœur-coquille et les configurations de type Janus sont les configurations les plus probables. Dans l'ensemble p-GC, la DEC est donc bimodale. A l'équilibre, le mode pur A coexiste avec un mode cœur-coquille et Janus de faible concentration nominale. La DEC présentant un caractère bimodal, elle ne peut plus être décrite à l'aide d'une gaussienne simple. L'application directe de la méthode Delta ne permet plus de quantifier l'écart entre les ensembles canonique et p-GC. La DEC étant bimodale, la variance des fluctuations en concentration est très importante et les écarts entre ensembles canonique et p-GC sont d'autant plus grands.

La bimodalité de la DEC peut également être interprétée à l'aide des isothermes. Quelle que soit la température, l'isotherme p-GC est continue et monotone. Plus la température est basse, plus la pente de l'isotherme est grande. Une augmentation de la concentration nominale se traduit nécessairement par une augmentation de $\Delta\mu$. En revanche, dans l'ensemble canonique, l'isotherme présente un "point de retour" (i.e. $\Delta\mu$ diminue avec une augmentation de la concentration).

Nous avons tracé un diagramme de bimodalité de l'ensemble p-GC à partir du calcul à différentes températures, des concentrations nominales limites pour lesquelles la DEC est bimodale. Les concentrations nominales limites sont déterminées à partir de l'isotherme canonique. Ainsi la température maximale de bimodalité est la température maximale pour laquelle l'isotherme canonique $c[\Delta\mu]$ présente un "point de retour". Cette température maximale varie linéairement avec V et augmente quand la longueur de la chaîne diminue.

Notons que l'intérêt de cette étude dépasse le simple cadre des systèmes 1D puisque des comportements bimodaux sont également observés pour des particules de dimensionnalité supérieure [2, 40]. L'étude de l'équilibre des agrégats 2D ou 3D utilise généralement une démarche "top down" en s'appuyant sur la connaissance des diagrammes de phase du système infini. Mais la notion même de transition de phase pose un certain nombre de questions pour les systèmes finis, car la définition des transitions de phase qui est généralement utilisée pour les systèmes de dimension infinie ne peut être appliquée directement à un système de dimension finie. Plus un système est petit, plus le formalisme s'appuyant sur les diagrammes de phase doit être adapté et plus cette démarche "top down" est sujette à caution. Il est alors important de prendre le problème dans l'autre sens et de considérer une démarche "bottom

up" s'appuyant sur une résolution rigoureuse de l'équilibre thermostatique. Cela permet d'illustrer les différences qu'il y a entre un système fini et un système infini. Toute approche rigoureuse de l'équilibre de nanoparticules de petite taille doit ainsi prendre en compte ces différences.

Les nanofils constituent un système idéal pour illustrer ce propos. La présence d'un "point de retour" sur l'isotherme canonique et d'une distribution bimodale de la DEC dans l'ensemble p-GC peut être interprétée comme une réminiscence d'une transition de phase. Les modes observés sont alors des réminiscences des phases. Pour un système infini, les phases définissant la lacune de miscibilité sont caractérisées précisément à l'aide des limites de solubilité qui sont indépendantes de la concentration du système. Une approche "top down" poussée à l'extrême inciterait donc à se contenter de caractériser les modes en calculant ces "limites de solubilité" à l'aide de la construction de Maxwell alors que nous avons mis en évidence qu'un diagramme de bimodalité fournit une description plus exhaustive.

Du point de vue expérimental, le protocole le plus usuel est de caractériser une collection de nanoparticules de distribution en taille aussi fine que possible (ou monodisperse) pour une concentration moyenne fixée. Si cette concentration moyenne est située à l'intérieur du diagramme de bimodalité, on s'attend à observer deux classes de nanofils, l'une correspondant au mode basse concentration constitué de configurations coeur-coquille et de configurations Janus, l'autre à des configurations pures en A (A étant l'élément ségrégeant aux bords). L'observation d'un nanofil isolé des autres nanofils correspond à une configuration canonique pour une concentration nominale pouvant différer de la concentration moyenne.

Notre étude montre également que le diagramme de bimodalité dépend de la taille des nanofils. Ainsi, pour une collection de « grands » nanofils, nous avons montré qu'il n'y a pas de bimodalité et les nanofils sont principalement dans des configurations excitées. On peut donc s'attendre à ce que la coexistence de chaînes de longueurs différentes se traduise par la coexistence pour les nanofils de petite taille de deux types de configuration et pour les nanofils de grande taille d'un seul type de configuration.

Deuxième partie

Ensemble de nanofils polydisperse

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à la comparaison de la microstructure d'un nanofil isolé de longueur n à celle d'un ensemble de nanofils de même longueur n en équilibre mutuel. Le caractère 1D permettant de calculer la fonction de partition du système, nous avons pu obtenir les principales caractéristiques de l'équilibre du système, tant dans l'ensemble canonique de concentration nominale c fixée que dans l'ensemble p-GC, dans lequel la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ permet de contrôler la concentration moyenne, tout en la laissant libre de fluctuer. Ceci nous a permis de montrer que l'absence de fluctuations en composition dans l'ensemble canonique introduit des corrélations chimiques entre les sites ce qui accentue le contraste chimique au sein des chaînes bimétalliques en favorisant la présence de paires hétéroatomiques. Pour un alliage ayant tendance à former des paires homoatomiques, nous avons également observé une bimodalité pour des nanofils de petite taille en-dessous d'une température critique dans l'ensemble p-GC, qui ne peut apparaître dans l'ensemble canonique puisque la concentration est fixée. Ainsi, un ensemble de nanofils de concentration moyenne fixée se scindera en deux sous-ensembles. Un des sous-ensembles correspond à des configurations quasiment pures en l'élément ségrégeant aux bords (ici A), alors que l'autre, beaucoup plus étalé en concentration, fait apparaître à la fois des configurations dites cœur-coquille (avec les bords purs en l'élément A , le cœur étant riche en B) et des configurations dites Janus (constituées d'une sous chaîne pure A et d'une sous chaîne pure B).

L'objet de cette seconde partie est l'étude de la microstructure d'équilibre d'une collection de particules de différentes tailles. Pour réaliser cette étude nous considérons des nanofils alliés de longueurs variées, en équilibre mutuel ou avec un réservoir, déposés sur une chaîne infinie de sites, ce qui correspond à l'ensemble grand canonique GC. Les nanofils alliés sont en équilibre avec des chaînes de sites vides de longueurs variées. La microstructure d'équilibre est caractérisée par le nombre d'atomes de chacun des deux constituants de l'alliage (qui est libre de fluctuer), la nombre total de nanofils, la distribution en taille des nanofils atomiques et lacunaires et la composition chimique de chacun des nanofils. On peut alors se demander si la coexistence de nanofils de longueurs différentes correspond à la juxtaposition de population de nanofils de même taille dont la composition est celle obtenue précédemment dans l'ensemble p-GC ? Si oui on peut donc s'attendre à ce que la coexistence de chaînes de

longueurs différentes se traduise par la coexistence pour les nanofils de petite taille de deux types de configuration et pour les nanofils de grande taille d'un type de configuration.

Rappelons qu'expérimentalement le diamètre des fils déposés en bord de marche est maintenant bien contrôlé par épitaxie par jet moléculaire [70]. En revanche, la longueur de ces fils, interrompus par des défauts répartis aléatoirement le long des marches, pose question. De nombreux piègeages cinétiques lors du dépôt, ou une nanostructuration du substrat, peuvent limiter la dispersion en taille⁵. Il est donc important de connaître les distributions en taille de nanofils à l'équilibre, pour déterminer les conditions qui pourront maximiser la fréquence d'apparition des chaînes d'une longueur et composition souhaitée en fonction des caractéristiques de l'alliage étudié.

La seconde partie du manuscrit est donc articulée comme suit. Dans le chapitre 4, nous présentons les outils développés pour caractériser les microstructures d'équilibre d'un co-dépôt. Pour une fraction de monocouche donnée, un co-dépôt peut s'interpréter comme un système ternaire infini ABL (où L correspond aux lacunes), ou comme une distribution d'objets finis binaires XL (où X représente un atome). Nous développons cette seconde approche. Dans un premier temps nous dérivons les distributions en taille à partir des fonctions de partition dans l'ensemble p-GC de nanofils de longueur n . Nous montrons ensuite qu'il est possible d'en déduire les isothermes du co-dépôt sur toute la gamme des taux de recouvrement en tenant compte des zones de recouvrement entre amas. Cette démarche est illustrée au chapitre 5 dans le cas d'une codéposition électrochimique⁶ par saut de potentiel d'électrode d'un alliage formant une solution idéale. Ce cas simple permet d'isoler très facilement les différents mécanismes participant à la codéposition binaire. Nous décrivons les spécificités de l'ensemble des grandeurs macroscopiques (isotherme et isothermes partielles relatives aux deux espèces) et des grandeurs mésoscopiques (fragmentation du co-dépôt) en nous appuyant sur les résultats obtenus dans la première partie de ce manuscrit. Enfin le chapitre 6 aborde le cas d'un système ayant tendance à la démixtion en volume. Dans ce

⁵Une observation récente a souligné l'étalement de la distribution en taille et en composition lors d'un recuit dans le cas de particules Co-Pt 3D déposées sur un substrat amorphe [71].

⁶Le développement des techniques électrochimiques couplées à des observations à l'échelle atomique de type STM est une voie très prometteuse pour l'élaboration de co-dépôts par voie liquide de manière contrôlée [72].

cas nous nous sommes attachés à dégager les conditions propices pour l'observation de la bimodalité dans un co-dépôt.

Chapitre 4

MÉTHODOLOGIE

Contrairement au chapitre précédent, nous considérons ici une chaîne infinie constituée de N_S sites où chaque site est occupé par une des 3 espèces (A , B ou L). Nous utilisons un modèle d'Ising avec des interactions à courte portée, ce qui signifie que ce système ne présente pas de transition de phase. Ainsi, sur toute la plage des taux de recouvrement $\theta_X = N_X/N_S$, où θ_X est le taux de recouvrement de l'espèce X et N_X est le nombre d'atomes X sur la chaîne, la chaîne se comporte comme une solution solide, c'est à dire une collection de sous-chaînes pures A , B et L dispersées sur l'ensemble des sites. Précisons que nous nous limitons au cas d'un dépôt inférieur à la mono-couche pour lequel le taux de recouvrement $\theta = \theta_A + \theta_B$ est inférieur à 1. Pour décrire l'équilibre de ce système 1D infini ternaire $A_{\theta_A}B_{\theta_B}L_{\theta_L}$ deux approches s'offrent à nous :

- la méthode de champ moyen généralisé (CVM ternaire [73, 74, 75]) qui décrit de manière exhaustive l'équilibre du système à l'aide de paramètres d'ordre tels que les 6 densités de paires $\{C_{AA}, C_{AB}, C_{AL}, C_{BB}, C_{BL}, C_{LL}\}$. Cette démarche rejoint les approches classiquement utilisées pour caractériser l'équilibre de systèmes ternaires quelconques de type ABC , à la différence notable qu'ici l'espèce L ne partage pas d'interactions avec A et B . Le modèle ABL résultant [76] est cependant peu utilisé dans les systèmes massifs à l'équilibre hors de la limite diluée $\theta_L \rightarrow 0$, car la prise en compte de l'entropie de configuration en dehors de cette limite est complexe [77].
- l'approche choisie ici consiste à considérer séparément les espèces atomiques (A et B) des lacunes. Le dépôt est décrit comme une solution de nanofils bimétalliques de composition et taille variées plongés dans une solution de nanofils lacunaires. Il s'agit alors de déterminer les distributions en taille de ces nanofils en prenant en compte les résultats des chapitres précédents concernant la chimie et le profil de concentration des amas. Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'il est possible de déterminer de manière exacte toutes les distributions en taille et en composition et par conséquent d'en déduire

toutes les observables macroscopiques qui caractérisent un co-dépôt à l'équilibre (taux de recouvrement, densité totale de nanofils etc). Outre de permettre une confrontation directe avec des distributions en taille de nanofils mesurées par observation STM en bord de marche [70], cette étude vise aussi à caractériser l'effet de la co-déposition d'une seconde espèce ségrégeante sur les densités de taille d'amas de fils métalliques et mono-atomiques [34, 78, 79].

Bien entendu ces deux approches sont compatibles [32, 45, 42] et nous avons vérifié la conformité de nos résultats avec la CVM. Précisons que ces deux approches sont complémentaires : la description en amas permet de faire le lien entre l'équilibre d'un objet (un amas¹) et celui d'un ensemble d'objets alors que la description en densité de paire permet de déterminer simplement des grandeurs macroscopiques telles que les taux de recouvrement partiels θ_X .

Dans la section 4.1, nous présentons le modèle énergétique, nous détaillons ensuite l'approche en amas (§4.2), la CVM (§4.3) puis nous simplifions les principales équations obtenues pour étudier le cas d'un alliage formant une solution solide idéale (§4.4).

4.1 Modèle énergétique

La chaîne linéaire infinie est décrite à l'aide d'un Hamiltonien d'Ising. Dans l'ensemble canonique cet Hamiltonien s'exprime de la manière suivante :

$$H^c = \sum_{\substack{X=\{A,B,L\} \\ Y=\{A,B,L\}}} V_{XY} \sum_i p_i^X p_{i+1}^Y, \quad (4.1)$$

où p_i^X est le facteur d'occupation égal à 1 si le site i est de nature X ($X = A, B$ ou L). De plus l'énergie d'une paire XY est considérée comme nulle si au moins un des deux éléments de la paire est une lacune. L'Hamiltonien peut donc se réécrire :

$$H^c = \sum_{\substack{X=\{A,B\} \\ Y=\{A,B\}}} V_{XY} \sum_i p_i^X p_{i+1}^Y. \quad (4.2)$$

¹Par la suite nous emploierons fréquemment le terme amas qui peut être utilisé aussi bien pour des nanofils que pour des agrégats 2D ou 3D.

Dans l'ensemble Grand-Canonique (GC), il faut de plus prendre en compte les potentiels chimiques μ_A et μ_B des espèces A et B :

$$H^G = H^C - \sum_{X=\{A,B\}} \mu_X \sum_i p_i^X. \quad (4.3)$$

Précisons que pour la chaîne infinie nous n'utilisons plus l'ensemble p-GC mais l'ensemble GC car le nombre d'atomes du système n'est pas imposé.

Selon le formalisme introduit par Blume, Emery and Griffiths pour étudier le magnétisme d'un mélange He³-He⁴ [76], l'Hamiltonien s'écrit également :

$$H^G = \sum_{i=1}^N \frac{V}{2} s_i s_{i+1} + K s_i^2 s_{i+1}^2 + \frac{\tau}{2} s_i s_{i+1} (s_i + s_{i+1}) - \frac{\mu_A + \mu_B}{2} s_i^2 - \Delta\mu \frac{s_i}{2}, \quad (4.4)$$

où s_i vaut -1 (resp $0, +1$) si le site i est occupé par un atome B (resp. lacune L , atome A). Le système ABL étant un système ternaire, les paramètres énergétiques V , τ et $\Delta\mu$ ne sont pas suffisants pour déterminer l'énergie interne de la chaîne. Il est nécessaire de faire intervenir deux paramètres énergétiques supplémentaires : le paramètre énergétique K qui gouverne la cohésion de l'alliage $K = \frac{V_{AA} + V_{BB} + 2V_{AB}}{4}$ et $\frac{\mu_A + \mu_B}{2}$ qui positionne les isothermes. Cet Hamiltonien (4.4) a été utilisé pour étudier les propriétés de la transition de phase d'un système ternaire quand T tend vers 0 par une approche de renormalisation [80, 81].

D'un point de vue de l'énergie interne, le lien entre un co-dépôt et les nanofils atomiques est direct puisque l'Hamiltonien de la chaîne correspond à la somme des Hamiltoniens H_{nf}^P des nanofils présents sur la chaîne :

$$H^G = \sum_{nf} H_{nf}^P, \quad (4.5)$$

H_{nf}^P étant déterminé à l'aide de la formule (4.2) en ne sommant que sur les sites du nanofil.³ Il reste à déterminer l'entropie de gaz d'amas, qui rend compte des différentes configurations

²Il est également possible de prendre en compte les énergies d'adsorption E_{adsA} et E_{adsB} des atomes A et B sur le substrat. Cela induit simplement un décalage sur les potentiels chimiques (*i.e.* il faut remplacer μ_X par $\mu_X - E_{adsX}$ dans l'expression de H^P).

³ H_{nf}^P peut également être déterminé à l'aide de la formule (1.4), mais pour un nanofil de longueur n , il faut faire un changement de référence énergétique : $H_{nf}^P = H^P + (n-1)V_{BB} - n\mu_B$ puisque pour obtenir la formule (1.4) nous avons pris comme référence énergétique celle d'un amas pur B de longueur n .

accessibles à un ensemble de nanofils atomiques entourés par des nanofils lacunaires.

4.2 Description en amas

4.2.1 Définition

La distribution en taille des amas atomiques et lacunaires est caractérisée par la densité $C_n = N_n/N_S$ (resp. $C_n^L = N_n^L/N_S$) d'amas atomiques (resp. lacunaires) où N_n (resp. N_n^L) est le nombre d'amas atomiques (resp. lacunaires) de taille n présents sur les N_S sites de la chaîne.⁴ Remarquons que les amas sont distingués par leur taille indépendamment de leur concentration.

Pour caractériser la fragmentation du dépôt, nous calculons la densité totale d'amas $C_T = N_{amas}/N_S$ où N_{amas} correspond au nombre total d'amas atomiques. C_T est relié aux densités d'amas atomiques ou lacunaires :

$$C_T = \sum_{n=1}^{\infty} C_n = \sum_{n=1}^{\infty} C_n^L. \quad (4.6)$$

4.2.2 Principe

Pour déterminer la densité d'amas de taille donnée, il faut prendre en compte l'équilibre entre les amas atomiques et les amas lacunaires. La théorie classique de la germination qui est fondée sur une description en amas propose de prendre en compte cet équilibre à l'aide de l'équation suivante [82, 83] :

$$C_n = D_n Z_n^P. \quad (4.7)$$

Dans cette équation, Z_n^P représente la fonction de partition de formation d'un amas de taille n dans l'ensemble p-GC. Le choix de cet ensemble vient du fait que les nanofils atomiques font office de réservoir les uns pour les autres (Fig. 1.3)⁵. L'ensemble p-GC est

⁴A noter que le terme "densité" sera toujours utilisé pour une grandeur représentant un nombre d'objets ramené au nombre N_S de sites de la chaîne. Le terme "concentration" étant lui utilisé pour caractériser la nature chimique des atomes (A ou B).

⁵L'utilisation de l'ensemble p-GC pour décrire un nanofil, vient du fait que nous considérons que les nanofils peuvent échanger des atomes les uns avec les autres. Expérimentalement, des nanoparticules sont

donc naturel puisque les amas sont distingués par une taille donnée (par rapport à une étude dans l'ensemble grand canonique où la taille n'est pas fixée) et que leur composition peut fluctuer (par rapport à une étude dans l'ensemble canonique où la composition est imposée). Dans le co-dépôt la question de l'ensemble statistique appliqué à l'ensemble du système ne se pose pas puisque les ensembles statistiques sont équivalents pour un système infini [1]. D'un point de vue pratique, on étudie la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt lorsque les valeurs des potentiels chimiques des 2 espèces (μ_A et μ_B) sont fixées (ou de façon équivalente : μ_A et $\Delta\mu$ fixés) car les potentiels chimiques sont des grandeurs intensives qui s'appliquent à chacun des sites de la chaîne et donc à l'ensemble des amas. L'étude de la microstructure en fonction des taux de recouvrement partiels (θ_A, θ_B) est réalisée via les relations macroscopiques $\theta_X [\mu_A, \Delta\mu]$.

La formule (1.25) fournit une expression exacte de $Z_n^{\mathcal{P}}$. Cette expression, a été obtenue en prenant comme référence l'énergie interne d'un nanofil pur B de longueur n . Avec cette référence énergétique, l'énergie interne d'un amas lacunaire n'est plus nulle et il faudrait la prendre en compte dans (4.7). Pour s'affranchir de cette difficulté, nous prenons comme référence énergétique celle d'un amas lacunaire (qui est indépendante de la longueur de cet amas). La formule (1.25) reste valable avec les expressions suivantes de Δ_i et S_i :

$$\Delta_i = 4e^{\frac{\mu_A + \mu_B - (i+1)V_{AB}}{kT}} + \left(e^{\frac{\mu_A - iV_{AA}}{kT}} - e^{\frac{\mu_B - iV_{BB}}{kT}} \right) \left(e^{\frac{\mu_A - V_{AA}}{kT}} - e^{\frac{\mu_B - V_{BB}}{kT}} \right),$$

$$S_i = e^{\frac{\mu_A - iV_{AA}/2}{kT}} + e^{\frac{\mu_B - iV_{BB}/2}{kT}}.$$

Dans l'expression (4.7), D_n est la densité de sites disponibles pour un n -mère, compte tenu de la présence de tous les autres amas. Dans la limite diluée (approximation de Frenkel),

souvent obtenues dans des conditions données puis encapsulées. L'intérêt d'un tel procédé est de bloquer la distribution en taille des nanoparticules. Cela peut notamment permettre d'obtenir un grand nombre de particules de petite taille à basse température alors que la démixtion atome lacune s'y oppose puisqu'elle favorise l'apparition d'une phase riche en atomes et d'une phase riche en lacunes [29, 79]. Les nanoparticules sont alors synthétisées à une température élevée pour laquelle la démixtion atome lacune est faible, puis elle sont encapsulées pour que la distribution en taille des nanoparticules soit conservée même à basse température. Dans le cas de nanoparticules bimétalliques, le fait que les nanoparticules soient encapsulées n'empêche pas nécessairement une réorganisation de la répartition chimique des atomes et chaque nanoparticule se retrouve dans les conditions de l'ensemble canonique. Il faudrait alors considérer un ensemble de nanoparticules canoniques avec une distribution en composition et en taille fixée. Cette étude n'est pas réalisée dans ce manuscrit.

on suppose qu'un amas occupe un seul site du réseau, quelle que soit sa taille, ce qui conduit à $D_n \approx 1 - \sum_k C_k$ [82, 84]. Au-delà de la limite diluée, il est nécessaire de prendre en compte les zones d'exclusion dues à chaque amas, qui comprennent l'amas lui-même et une zone périphérique d'autant plus grande que n est grand [85].

A 1D, D_n s'écrit en fonction des concentrations des amas lacunaires sous la forme [86] :

$$D_n = \sum_{j>n+1} (j - (n + 1)) C_j^L. \quad (4.8)$$

C_j^L correspond à la densité d'amas lacunaires de j lacunes, D_n correspond également à la probabilité que $n + 2$ sites voisins soient occupés par des lacunes. D_n s'écrit alors également en fonction de la probabilité conditionnelle $p_{L|L}$ d'avoir une lacune sur un site sachant que le site précédent est occupé par une lacune :

$$D_n = (1 - \theta) p_{L|L}^{n+1}. \quad (4.9)$$

Le terme $(1 - \theta)$ correspond à la probabilité d'avoir une lacune sur un site donné et $p_{L|L}^{n+1}$ correspond alors à la probabilité que les $n + 1$ sites suivants soient occupés par des lacunes. $p_{L|L}$ s'exprime simplement à l'aide du taux de recouvrement atomique θ et de la densité totale d'amas C_T :

$$p_{L|L} = 1 - \frac{C_T}{1 - \theta}. \quad (4.10)$$

L'équation (4.7) correspond alors à un bilan détaillé entre un état de densité D_n pour lequel $n + 2$ sites voisins sont occupés par des lacunes et un état de densité C_n où les deux sites extrêmes restent occupés par des lacunes alors que les n autres sites considérés sont occupés par des atomes. Le poids de Boltzmann de l'amas de taille n vaut Z_n , alors que le poids de Boltzmann de l'état de densité D_n vaut 1 puisque l'énergie associée aux lacunes est nulle et puisqu'il n'y a qu'une seule configuration possible. Le rapport de la probabilité de chacun de ces états C_n/D_n est alors bien égal au rapport $Z_n/1$ de leur poids de Boltzmann respectif.

En combinant (4.7), (4.9) et (1.25), la densité de nanofils de longueur n s'exprime comme une somme de loi de puissance de n :

$$C_n = (1 - \theta) p_{L|L}^2 (a_1 q_1^{n-1} + a_2 q_2^{n-1}), \quad (4.11)$$

avec $a_1 = \frac{S_0}{2} + \frac{\Delta_0}{2\sqrt{\Delta_1}}$, $a_2 = \frac{S_0}{2} - \frac{\Delta_0}{2\sqrt{\Delta_1}}$, $q_i = p_{L|L} \lambda_i$, où λ_i est défini dans l'annexe A.

Cette double dépendance en n est une spécificité du co-dépôt puisque pour un mono-dépôt C_n vérifie une loi de puissance simple (K.2). Par la suite nous étudierons l'influence de la présence de ces deux termes sur les distributions en taille.

Ainsi, à l'aide de la relation (4.11), la connaissance de $p_{L|L}$ (ou C_T), θ et des potentiels chimiques μ_A et μ_B (qui permettent de déterminer S_i et Δ_i) suffit pour déterminer la distribution en taille des nanofils. Il reste alors à déterminer $p_{L|L}$ et θ en fonction de μ_A et μ_B .

La formule (4.7) permet de relier la distribution en taille C_n à la fonction de partition Z_n^P d'un amas de taille n et à l'espace disponible D_n . Cela met en évidence le fait que la répartition chimique des atomes peut influencer C_n par l'intermédiaire de la fonction de partition Z_n^P . C_n ne vérifie alors pas une simple loi de puissance contrairement au cas d'un mono-dépôt. Le terme D_n permet quant à lui de rendre compte de la gêne stérique qui provient de la limite de l'espace disponible pour les amas.

4.2.3 Détermination du taux de recouvrement et de la densité totale d'amas

La densité totale d'amas qui permet de caractériser la fragmentation du dépôt est par définition reliée aux densités d'amas de longueur n par la relation (4.6). En utilisant l'identité mathématique $\sum_{n=1}^{\infty} q^n = \frac{q}{1-q}$ et la relation (4.11), (4.6) se réécrit :

$$p_{L|L}^3 (2S_0 S_2 - S_2^2 + \Delta_1 - 2\Delta_0) + p_{L|L}^2 (4S_2 - 4S_0 + S_2^2 - \Delta_1) - 4p_{L|L} (1 + S_2) + 4 = 0. \quad (4.12)$$

L'équation précédente est une équation d'ordre 3 qui peut être résolue analytiquement. L'expression de $p_{L|L}$ obtenue étant lourde, nous ne la présentons pas dans ce manuscrit.

Le taux de recouvrement total est relié aux densités d'amas par la relation suivante :

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} n C_n. \quad (4.13)$$

En utilisant l'identité $\sum_{n=1}^{\infty} n q^{n-1} = \frac{1}{(1-q)^2}$ et la relation (4.11), (4.13) s'écrit :

$$\frac{\theta}{1-\theta} = 8p_{L|L}^2 \frac{2S_0 + 2p_{L|L} (\Delta_0 - S_0 S_2) + p_{L|L}^2 \left(\frac{1}{2} S_0 (S_2^2 + \Delta_1) - \Delta_0 S_2 \right)}{\left(4 - 4p_{L|L} S_2 + p_{L|L}^2 (S_2^2 - \Delta_1) \right)^2}. \quad (4.14)$$

Cette relation permet de déterminer θ directement en fonction de (μ_A, μ_B) en introduisant $p_{L|L}$ obtenu à l'aide de (4.12).

Les équations (4.11), (4.12) et (4.14) permettent de déterminer la distribution en taille des nanofils et le taux de recouvrement total en fonction de (μ_A, μ_B) . Pour obtenir une description exhaustive de l'équilibre avec les taux de recouvrement partiels, il faut tenir compte de la composition des amas (§ 1). Le taux de recouvrement partiel en A est donné par :

$$\theta_A = \sum_{n=1}^{\infty} n c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]} C_n, \quad (4.15)$$

où $c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]}$ est la concentration nominale moyenne d'un nanofil de longueur n dans l'ensemble p-GC donnée par la formule (1.35). Le taux de recouvrement partiel en B est égal à $\theta - \theta_A$. La détermination de θ_A à l'aide de la formule (4.15) nécessite de connaître la concentration d'amas $c^{\mathcal{P}[n, \Delta\mu]}$ pour tout n , nous montrerons dans le chapitre 5 que θ_A peut être obtenu plus simplement à l'aide des des profils de concentration. En effet la sommation de la formule (4.15) ne peut pas être réalisée analytiquement car la formule (1.35) est complexe. Aux faibles taux de recouvrement, il est possible de restreindre la somme aux petits amas qui sont majoritaires. En revanche, aux forts taux de recouvrement, la détermination numérique de (4.15) est imprécise car il est important de prendre en compte tous les grands nanofils.

Une description à l'aide des paramètres d'ordre permet de dépasser ces limites.

4.3 CVM

4.3.1 Principe

La CVM consiste à minimiser la fonctionnelle de l'énergie libre en fonction des densités de paire. Contrairement au cas d'un nanofil atomique de longueur finie, dans un système de longueur infinie, tous les sites sont équivalents et à l'équilibre, les densités de paire sont indépendantes des sites considérés ($C_i^{XY} = C_j^{XY} = C_{XY}$ quels que soient i et j). Pour un système ternaire, il y a 9 paires XY possibles. Du fait de la symétrie du système :

$$C_{XY} = C_{YX}, \quad (4.16)$$

et de la relation :

$$\sum_{XY} C_{XY} = 1, \quad (4.17)$$

il suffit de connaître 5 des 6 densités de paire suivantes ($C_{AA}, C_{BB}, C_{LL}, C_{AB}, C_{AL}, C_{BL}$) pour avoir une caractérisation exhaustive de l'équilibre. Les taux de recouvrement partiels s'expriment simplement à l'aide des densités des paires :

$$\begin{cases} \theta_A = C_{AA} + C_{AB} + C_{AL}, \\ \theta_B = C_{BB} + C_{AB} + C_{BL}, \\ \theta_L = C_{LL} + C_{AL} + C_{BL}. \end{cases} \quad (4.18)$$

Il s'agit maintenant de déterminer la fonctionnelle de l'énergie libre en fonction des densités de paire. D'après la relation (4.3), l'Hamiltonien de la chaîne infinie s'exprime simplement à l'aide des densités de paire :

$$H^{\mathcal{G}} = N_S (C_{AA}V_{AA} + C_{BB}V_{BB} + 2C_{AB}V_{AB} - \mu_A\theta_A - \mu_B\theta_B). \quad (4.19)$$

La fonctionnelle de l'entropie, déterminée dans l'annexe I, s'écrit :

$$S^{\mathcal{G}} = N_S k_B \left(\sum_{X=A,B,L} \theta_X \ln \theta_X + \sum_{\substack{X=A,B,L \\ Y=A,B,L}} \theta_{XY} \ln \theta_{XY} \right). \quad (4.20)$$

Nous en déduisons la fonctionnelle de l'énergie libre :

$$F^{\mathcal{G}} = H^{\mathcal{G}} - T S^{\mathcal{G}}. \quad (4.21)$$

La minimisation de la fonctionnelle de l'énergie libre $F^{\mathcal{G}} = H^{\mathcal{G}} - T S^{\mathcal{G}}$ en fonction des densités de paire aboutit au système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{AL}^2}{C_{AA}C_{LL}} = e^{\beta V_{AA}}, \\ \frac{C_{BL}^2}{C_{BB}C_{LL}} = e^{\beta V_{BB}}, \\ \frac{C_{AB}^2}{C_{AA}C_{BB}} = e^{2\beta V}, \\ \frac{C_{AL}\theta_L}{\theta_A C_{LL}^2} = e^{\beta\mu_A}, \\ \frac{C_{BL}\theta_L}{\theta_B C_{LL}^2} = e^{\beta\mu_B}. \end{array} \right. \quad (4.22)$$

La résolution de ce système en prenant en compte les contraintes (4.16), (4.17) et (4.18) permet de déterminer les densités de paire et les taux de recouvrement d'équilibre. Les trois premières équations de (4.22) permettent de prendre en compte l'ordre local de chacun des 3 alliages binaires AL , BL et AB . Nous limitons l'étude à un alliage AB formant une solution solide idéale ($V = 0$) et à préférence homoatomique ($V < 0$). Les alliages XL (où $X = A$ ou B) sont également des alliages binaires à préférence homoatomique puisque leur paramètre d'interaction de paire $\frac{V_{XX}+V_{LL}-2V_{XL}}{2} = \frac{V_{XX}}{2}$ est négatif car nous ne considérons que le cas d'interactions de paires atomiques attractives. Le système (4.22) prédit $C_{XL}^2 < C_{XX}C_{LL}$ (car $e^{\frac{V_{XX}}{k_B T}} < 1$) ce qui rend bien compte de la préférence homoatomique. Les deux dernières équations de (4.22) permettent de relier les taux de recouvrement partiels aux potentiels chimiques par l'intermédiaire des densités de monomère ($\frac{C_{XL}^2}{\theta_X}$) de l'espèce X .

La détermination de la fonctionnelle de l'entropie CVM est réalisée dans l'ensemble GC, elle n'est à priori pas exacte dans l'ensemble canonique. Mais la CVM donne des résultats exacts aussi bien dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC car pour un système de taille infinie, les deux ensembles sont rigoureusement équivalents [1].

4.3.2 Un mot sur la résolution du système

Le système (4.22) fait apparaître les 11 variables suivantes ($C_{AA}, C_{BB}, C_{LL}, C_{AB}, C_{AL}, C_{BL}, \theta_A, \theta_B, \theta_L, \mu_A, \mu_B$) qui ne sont pas indépendantes.

Les relations de conservation de la matière (4.18) et la relation (4.17) permettent d'éliminer 4 variables. Il reste donc 7 variables indépendantes. Or comme le système (4.22) contient 5 équations indépendantes, si deux variables parmi les 11 variables de départ sont connues, il est théoriquement possible de déterminer toutes les autres variables. Ainsi, dans l'ensemble GC (resp. canonique), les potentiels chimiques (μ_A, μ_B) (resp. taux de recouvrements (θ_A, θ_B)) étant fixés, toutes les autres variables sont contraintes.

La résolution des équations d'équilibre obtenues par CVM est un problème mathématique complexe. Différentes méthodes itératives ont été développées et permettent d'obtenir une solution numérique [87, 88].

Dans l'annexe J, nous montrons qu'en éliminant des variables le système (4.22) peut être réduit à une seule équation d'ordre 4 que nous ne savons pas résoudre analytiquement. Il est également possible d'obtenir des expressions analytiques exactes de n'importe quelle concentration de paire en fonction de $(\mu_A, \mu_B, \theta, C_T)$. Ainsi, dans l'ensemble GC la résolution de (4.12) et (4.14) permet de déterminer θ et C_T en fonction de (μ_A, μ_B) , le système (J.3) permet d'en déduire toutes les concentrations de paire et les taux de recouvrement partiels.

Dans l'ensemble canonique, la résolution numérique du système (4.22) permet de déterminer toutes les densités de paire et les potentiels chimiques en fonction des taux de recouvrement partiels. La relation (4.7) permet ensuite de déterminer la distribution en taille d'amas.

En combinant les deux approches (description en amas et CVM), toutes les densités de paire et les taux de recouvrement partiels d'équilibre du système aussi bien dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble GC peuvent être déterminées.

4.4 Cas d'un alliage formant une solution solide idéale

Pour $V = 0$, les équations obtenues dans l'approche en amas se simplifient.

4.4.1 Détermination de (C_T, θ)

Lorsque V est nul, $S_2^2 - \Delta_1 = 0$ et $\Delta_0 = 2S_1^2 - S_0S_2$, et les équations (4.12) et (4.14) deviennent :

$$\begin{cases} p_{L|L}^3 (S_0 S_2 - S_1^2) + p_{L|L}^2 (S_2 - S_0) - p_{L|L} (1 + S_2) + 1 = 0, \\ \frac{\theta}{1-\theta} = \frac{(S_0 - S_2) p_{L|L}^2 + (2 + S_2) p_{L|L} - 2}{p_{L|L} S_2 - 1}. \end{cases} \quad (4.23)$$

Dans l'ensemble GC, C_T et θ sont déterminés en résolvant ce système et à l'aide de la relation (4.10)

4.4.2 Distribution en taille d'amas

La densité d'amas de taille n est déterminée à partir de (1.49), (4.7) et (4.9) :

$$\begin{cases} C_1 = (1 - \theta) p_{L|L}^2 S_0, \\ C_n = (1 - \theta) p_{L|L} \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 (p_{L|L} S_2)^n, n > 1. \end{cases} \quad (4.24)$$

On retrouve ici une loi de puissance analogue à celle observée pour un mono-dépôt, à l'exception notable des monomères dont on peut isoler le comportement. De plus, pour les amas de taille supérieure à 2, il faut tenir compte de l'hétérogénéité bord-cœur au travers du terme $\left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2$ qui vaut 1 quand τ est nul.

4.4.3 Détermination des taux de recouvrement partiels

L'étude des profils de concentration permet une analyse très simple de l'évolution des isothermes partielles. En effet, la répartition chimique des atomes A et B est caractérisée en répartissant les atomes selon leur coordinence :

- l'ensemble des monomères de coordinence 0
- l'ensemble des atomes de bord d'amas de coordinence 1
- l'ensemble des atomes de cœur d'amas de coordinence 2

Les concentrations correspondantes sont données par :

$$\begin{cases} c_{mono} = \frac{1}{1 + e^{-\beta \Delta \mu}}, \\ c_{bord} = \frac{1}{1 + e^{\beta(\tau - \Delta \mu)}}, \\ c_{coeur} = \frac{1}{1 + e^{\beta(2\tau - \Delta \mu)}}. \end{cases} \quad (4.25)$$

On note Γ_i la densité de sites occupés par un atome et de coordinence i . Γ_i est relié à C_T , θ et C_1 (avec C_1 qui s'exprime directement en fonction de C_T et θ à l'aide de la relation

(4.11)) :

$$\begin{cases} \Gamma_0 = C_1, \\ \Gamma_1 = 2(C_T - C_1), \\ \Gamma_2 = \theta - 2C_T + C_1. \end{cases} \quad (4.26)$$

Le taux de recouvrement d'atomes A s'écrit alors :

$$\theta_A = c_{mono}\Gamma_0 + c_{bord}\Gamma_1 + c_{coeur}\Gamma_2. \quad (4.27)$$

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit deux méthodes permettant de déterminer de manière exacte la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt ABL :

- l'approche de dénombrement qui repose sur une description à deux niveaux du système. Le premier niveau caractérise la distribution des amas atomiques indépendamment de leur composition. Le deuxième niveau prend alors en compte la répartition chimique des atomes au sein des amas. Ce deuxième niveau de description a déjà été caractérisé précisément dans la partie I puisque l'ensemble des amas de taille n du co-dépôt vérifient exactement l'équilibre imposé par l'ensemble p-GC.⁶ Ces deux niveaux de description ne sont pas indépendants puisque nous avons montré que la prise en compte de la répartition chimique au sein des amas influence la distribution en taille des amas. Dans les chapitres suivants, nous allons notamment nous attacher à décrire plus précisément comment la présence d'une deuxième espèce modifie la distribution en taille.
- l'approche CVM consiste à décrire le système à l'aide de paramètres d'ordre en dissociant chaque espèce (A , B et L). Cette approche permet d'obtenir simplement les grandeurs macroscopiques d'équilibre du système.

Ces deux approches sont utilisées dans les chapitres suivants pour étudier l'influence des caractéristiques de l'alliage et de la température sur la distribution en taille des amas et

⁶Ce résultat a été validé à l'aide de simulations Monte Carlo.

sur les grandeurs macroscopiques telles que les taux de recouvrement partiels. De manière cohérente avec la première partie, nous considérons dans un premier temps un alliage formant une solution solide idéale (chapitre 5) puis un alliage à préférence homoatomique (chapitre 6).

Chapitre 5

ALLIAGE FORMANT UNE SOLUTION SOLIDE IDÉALE

Dans ce chapitre, nous présentons la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt d'un alliage formant une solution idéale. Les potentiels chimiques μ_A et μ_B des deux espèces sont imposés et les différentes grandeurs d'équilibre sont obtenues à partir du formalisme décrit dans le chapitre précédent (§ 4.2). On considère le cas particulier où $\Delta\mu$ est constant, qui peut être réalisé expérimentalement par voie électrochimique. Pour un tel mode de déposition, une augmentation de la tension d'électrode conduit à l'augmentation des potentiels chimiques des deux espèces et à celle du taux de recouvrement θ . Les potentiels chimiques des deux espèces augmentant simultanément, la différence de potentiel chimique $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$ reste constante. Ce mode de co-déposition permet de dissocier le phénomène de ségrégation au sein des nanofils et la répartition en taille des nanofils (distribution en taille des amas atomiques et lacunaires). En effet, pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, les concentrations des sites de bord et des sites de cœur ne dépendent ni de θ , ni de la taille du nanofil (§ 1.2.4). Il est ainsi possible d'étudier l'effet d'une hétérogénéité chimique bord/coeur sur la distribution en taille des amas dans toute la gamme de taux de recouvrement, même lorsque le recouvrement des zones d'exclusion entre les amas n'est plus négligeable.

Nous présentons l'ensemble des grandeurs d'équilibre qui caractérisent le co-dépôt et nous comparons ces grandeurs à celles du mono-dépôt des deux constituants de l'alliage pour mettre en évidence les spécificités d'un co-dépôt (§ 5.1). Après un rappel sur l'influence des paramètres énergétiques du système sur la ségrégation à l'échelle d'un amas (§ 5.2), nous décrivons successivement l'influence de la valeur de $\Delta\mu$ (§ 5.3), de la température (§5.4) et de V_{AA} (§5.5) sur la microstructure d'équilibre du co-dépôt.

5.1 Co-dépôt à $\Delta\mu = cst$

5.1.1 Méthodologie

Nous considérons un alliage AB dont les paramètres énergétiques sont : $V_{AA} = -92$ meV, $V_{BB} = 2V_{AA} = -184$ meV, $V_{AB} = -138$ meV. Pour ces interactions, $V = 0$ et $\tau = 46$ meV (en accord avec les valeurs du chapitre 2), $K = -138$ meV. Le co-dépôt est réalisé pour une valeur de $\Delta\mu$ constante et égale à $\Delta\mu = \tau = 46$ meV à $T = 500$ K .

Pour ce système, les concentrations des différents sites déterminées à l'aide de (4.25) vérifient $c_{mono} = 0,74 > c_{bord} = 1/2 > c_{coeur} = 0,26$, en accord avec la figure 2.4b. Ces concentrations sont indépendantes de la taille de l'amas considéré et du taux de recouvrement pour ce mode de co-déposition.

5.1.2 Isothermes du co-dépôt

Pour comparer les isothermes du co-dépôt avec celles des mono-dépôts, nous choisissons de prendre comme référence commune μ_B . μ_A peut alors être déterminé à l'aide de $\Delta\mu$: $\mu_A = \Delta\mu + \mu_B$. La figure 5.1 montre qu'une augmentation des potentiels chimiques entraîne une augmentation du taux de recouvrement.

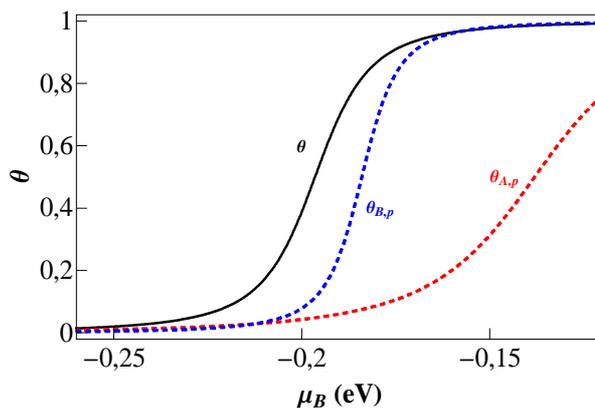


FIG. 5.1: Evolution du taux de recouvrement θ (noir), de $\theta_{A,p}$ (rouge tireté) et de $\theta_{B,p}$ (bleu tireté) en fonction du potentiel chimique μ_B .

Cette figure permet également de comparer les isothermes du co-dépôt avec celles des

mono-dépôts de A et de B . Le taux de recouvrement $\theta_{X,p}$ d'un mono-dépôt est déterminé à l'aide des équations (K.4) et (K.5). V_{AA} étant supérieur à V_{BB} , l'isotherme du mono-dépôt de A est moins raide que celle du mono-dépôt de B . L'isotherme du co-dépôt est décalée vers les faibles potentiels chimiques (*i.e.* pour un même taux de recouvrement total, le potentiel chimique du co-dépôt est inférieur à celui des mono-dépôts). Ce décalage qui est lié à la multiplication du nombre de configurations chimiques accessibles aux amas pour un co-dépôt (*i.e.* $Z_n^{\mathcal{P}[\Delta\mu]} > Z_{n,mono}^{\mathcal{P}[\Delta\mu]}$), est plus important aux faibles taux de recouvrement (car $C_n \approx Z_n^{\mathcal{P}}$) qu'aux forts taux de recouvrement. En effet, aux forts taux de recouvrement l'espace disponible D_n pour placer un amas de taille n est beaucoup plus faible et s'oppose à l'effet de $Z_n^{\mathcal{P}}$. L'asymétrie de la courbe $\theta[\mu]$ résulte donc de la compétition entre l'entropie de gaz d'amas (*i.e.* D_n) et l'entropie configurationnelle (*i.e.* $Z_n^{\mathcal{P}}$).

5.1.3 Composition chimique de la phase atomique

La détermination de la composition de la phase atomique $c = \theta_A/\theta$ peut être obtenue en sommant la contribution de chaque amas en fonction de leur taille (4.15). Cependant, nous avons montré que dans le cas V nul tous les amas présentent une unique hétérogénéité chimique. Il suffit de distinguer la concentration des sites de bord de celle des sites de cœur. En conséquence, nous allons analyser la composition chimique de la phase atomique directement à l'aide des densités de site de monomères Γ_0 , de sites de bord Γ_1 , et de sites de cœur Γ_2 , et de leur évolution avec θ .

La figure 5.2a montre qu'aux très faibles taux de recouvrement, le co-dépôt est constitué principalement de monomères (*i.e.* Γ_1 et Γ_2 sont négligeables devant Γ_0) et $c \rightarrow c_{mono}$. L'augmentation du taux de recouvrement entraîne l'augmentation de Γ_1 et de Γ_2 ce qui traduit un accroissement de la taille moyenne des amas. La concentration de la phase atomique diminue car $c_{mono} > c_{bord} > c_{cœur}$ (Fig. 5.2b). Aux très forts taux de recouvrement, D_n prédomine de sorte que la densité de monomères Γ_0 et de sites de bords Γ_1 d'amas diminuent alors que $\Gamma_2 \rightarrow 1$ (quand $\theta \rightarrow 1$), la phase atomique est constituée presque uniquement de sites de cœur et $c \rightarrow c_{cœur}$.

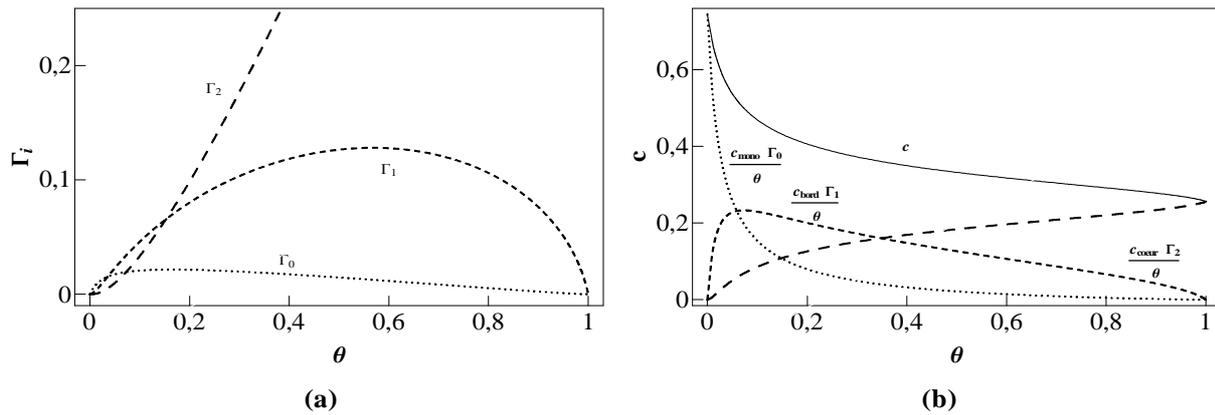


FIG. 5.2: Evolution en fonction du taux de recouvrement de la densité Γ_i de site de coordinance i avec $i = 0$ (pointillé), $i = 1$ (tireté fin), $i = 2$ (tireté long) (a). Evolution en fonction du taux de recouvrement de la composition de la phase chimique $c = \theta_A/\theta$ (trait continu), $c_{mono}\Gamma_0/\theta$ (pointillé), $c_{bord}\Gamma_1/\theta$ (tireté court) et $c_{coeur}\Gamma_2/\theta$ (tireté long) (b).

5.1.4 Fragmentation

Nous comparons sur la figure 5.3 la fragmentation du co-dépôt quantifiée par la densité totale de nanofils C_T , à celle des mono-dépôts en fonction du taux de recouvrement θ et non de μ_B car les isothermes du co-dépôt sont décalées vers les faibles potentiels chimiques. Quel que soit le taux de recouvrement, le co-dépôt est plus (resp. moins) fragmenté que le dépôt pur de l'espèce la plus (resp. moins) cohésive : $C_T^B < C_T < C_T^A$. La densité totale de nanofils peut alors être déterminée de manière approchée à partir de la moyenne des C_T des mono-dépôts pondérée par la concentration de la phase atomique du co-dépôt :

$$C_T[\theta] \approx cC_T^A[\theta] + (1-c)C_T^B[\theta]. \quad (5.1)$$

La figure 5.3 montre un très bon accord entre ce développement et la valeur exacte.

Notons que pour un mono-dépôt, la densité totale de nanofils est symétrique par rapport à $\theta = 1/2$ et est maximale en cette valeur. En revanche pour le co-dépôt cette symétrie est rompue et C_T est maximale pour $\theta \approx 0,48$ pour le système étudié. L'asymétrie résulte de la variation de la composition de la phase atomique avec θ : pour un taux de recouvrement $\theta_1 < 0,5$, la concentration de la phase atomique du co-dépôt en l'espèce la moins cohésive (*i.e.* l'espèce A) est plus importante que pour $\theta_2 = 1 - \theta_1$ en conséquence, d'après (5.1)

$$C_T[\theta_1] > C_T[\theta_2].$$

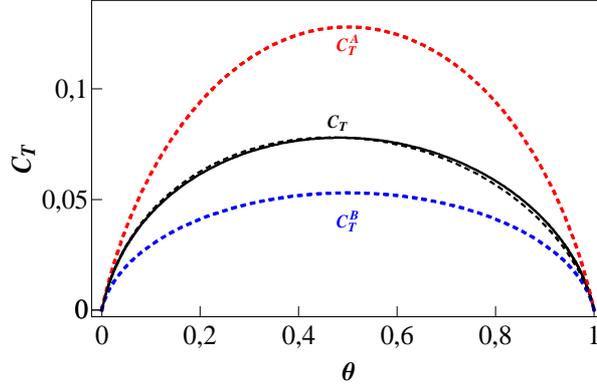


FIG. 5.3: Densité totale de nanofils en fonction du taux de recouvrement. Résolution exacte (noir continu), formule approchée (5.1) (noir tireté), mono-dépôt de A (rouge tireté), mono-dépôt de B (bleu tireté).

5.1.5 Distribution en taille d'amas

La figure 5.4 montre que $C_n[n]$ vérifie une loi de puissance quel que soit n pour les deux mono-dépôts et uniquement pour $n \geq 2$ pour le co-dépôt. D'après la relation (4.7) et comme D_n vérifie une loi de puissance (4.9), C_n vérifie une loi de puissance en n si et seulement si Z_n^P vérifie une loi de puissance. Dans le cas d'un mono-dépôt d'une espèce X , $Z_n^P = e^{\beta(n\mu_X - (n-1)V_{XX})}$ vérifie bien une loi de puissance. En notant que $S_0 = \frac{e^{\beta\mu_A}}{c_{mono}}$, $S_1 = \frac{e^{\beta(\mu_A - V_{AA}/2)}}{c_{bord}}$ et $S_2 = \frac{e^{\beta(\mu_A - V_{AA})}}{c_{coeur}}$, la fonction de partition du co-dépôt s'écrit à l'aide la fonction de partition du mono-dépôt de A :

$$\begin{cases} Z_1^P = \frac{Z_1^{P,purA}}{c_{mono}}, \\ Z_n^P = \left(\frac{c_{coeur}}{c_{bord}}\right)^2 \frac{Z_n^{P,purA}}{c_{coeur}^n}, n > 1. \end{cases} \quad (5.2)$$

Z_n^P et par extension C_n vérifient donc bien une loi de puissance pour $n \geq 2$ mais pas pour $n = 1$.

Pour $\tau = 0$, c'est à dire pour 2 particules indiscernables (*i.e.* pour $c_{mono} = c_{bord} = c_{coeur} = c$), cette relation montre que la distribution en taille vérifie bien une loi de puissance quelle que soit la taille considérée :

$$Z_n^{\mathcal{P}} = \frac{Z_n^{\mathcal{P},purA}}{c^n}. \quad (5.3)$$

Pour un système à τ non nul, d'après (4.24), $p_{L|L} S_2$ étant nécessairement inférieur à 1, C_n est strictement décroissant avec n quel que soit l'alliage considéré. Sans prise en compte d'autres contraintes de type élastique par exemple [70, 89], les monomères seront toujours les amas les plus représentés.

On peut extrapoler ce comportement en considérant que la densité d'amas de taille n suit une loi de puissance de type $C_n = a \times b^{n-1}$ (ce qui n'est pas le cas pour les monomères dans un co-dépôt). Nous déduisons de $\theta = \sum_{n=1}^{\infty} n C_n$ que $\theta = \frac{a}{(1-b)^2}$. De même, $C_T = \frac{a}{1-b}$, car $C_T = \sum_{n=1}^{\infty} C_n$. En conséquence, $a = \frac{C_T^2}{\theta}$ et $b = 1 - \frac{C_T}{\theta}$ et nous retrouvons l'expression de la densité d'amas de taille n pour un mono-dépôt :

$$C_n = \frac{C_T^2}{\theta} \times \left(1 - \frac{C_T}{\theta}\right)^{n-1}. \quad (5.4)$$

Il suffit donc de connaître C_T et θ pour déterminer les densités de taille. La figure 5.4 montre que même pour le co-dépôt, cette formule peut être appliquée.

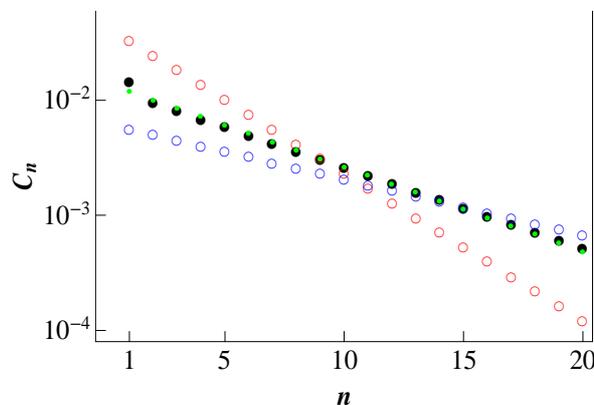


FIG. 5.4: Evolution de la densité C_n de nanofils en fonction de leur taille n . Co-dépôt exact (noir), co-dépôt estimé à l'aide de la formule (5.4) (vert), mono-dépôt de A (rouge), mono-dépôt de B (bleu). $\theta = 0,5$.

Ainsi, les principales caractéristiques de la distribution en taille peuvent être déduites simplement à partir de la connaissance de θ et C_T . Par exemple, pour un même taux de

recouvrement, plus C_T est grand :

- plus a est important et plus la densité des petits amas est importante ;
- plus b est petit et plus C_n décroît rapidement avec n de sorte qu'une augmentation de C_T à même taux de recouvrement se traduit par une diminution de la densité d'amas de grande taille.

Lorsqu'on considère deux dépôts ayant le même taux de recouvrement et pour fragmentations respectives $C_{T,1}$ et $C_{T,2}$, la taille limite séparant les "petits" des "grands" amas est égale à :

$$n_{\text{lim}} = \frac{2(\ln C_{T,2} - \ln C_{T,1})}{\ln[\theta - C_{T,1}] - \ln[\theta - C_{T,2}]} + 1. \quad (5.5)$$

Si $C_{T,2} > C_{T,1}$, alors $C_{n,1} > C_{n,2}$ (resp. $C_{n,1} < C_{n,2}$) pour $n < n_{\text{lim}}$ (resp. $n > n_{\text{lim}}$).

Les tailles limites estimées avec cette formule sont en très bon accord avec la figure 5.4.

Nous comparons la distribution en taille des amas du co-dépôt à celle du mono-dépôt de B en fonction du taux de recouvrement pour comprendre l'influence de la présence d'une 2^{de} espèce sur la distribution en taille. Les relations (4.9) et (4.10) permettent de montrer que :

$$\frac{D_n}{D_n^B} = \left(\frac{1 - \theta - C_T}{1 - \theta - C_T^B} \right)^{n+1}. \quad (5.6)$$

$C_T[\theta]$ étant supérieur à $C_T^B[\theta]$, D_n est inférieur à D_n^B (Fig. 5.5a). L'écart est d'autant plus grand que la longueur de la chaîne n est grande. Quel que soit $n \geq 2$, $C_n/C_n^B < 1$ (resp. $C_n/C_n^B > 1$) aux faibles (resp. forts) taux de recouvrement (Fig. 5.5b). Pour les monomères, $C_n/C_n^B \geq 1$ dans toute la gamme de taux de recouvrement. D_n/D_n^B et C_n/C_n^B décroissent avec n . Pour un même taux de recouvrement, il y a plus de "petits" amas et moins de "grands" amas dans le co-dépôt que dans le mono-dépôt de B .

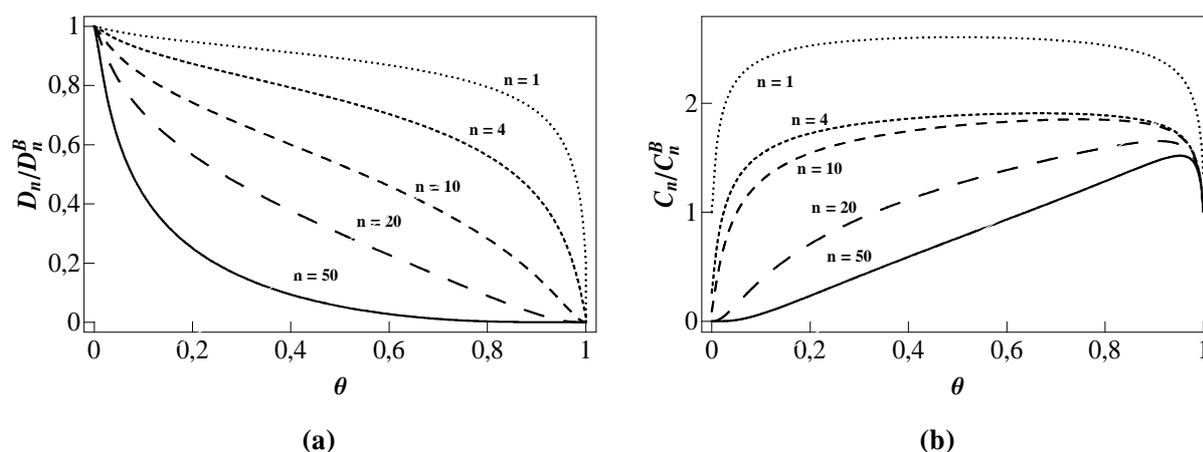


FIG. 5.5: Evolution en fonction du taux de recouvrement de D_n/D_n^B (a) et de C_n/C_n^B (b) pour $n = 1$ (pointillé), $n = 4$ (tireté court), $n = 10$ (tireté), $n = 20$ (tireté long), $n = 50$ (continu).

La figure 5.6 montre que la taille limite pour laquelle $C_n = C_n^B$ augmente avec θ . A la limite très diluée, quand $\theta \rightarrow 0$, $n_{\text{lim}} \rightarrow 1$ car les dépôts sont constitués principalement de monomères et ont la même fragmentation. Une augmentation du taux de recouvrement entraîne l'apparition de nanofils plus longs ce qui conduit à l'augmentation de n_{lim} . Quand $\theta \rightarrow 1$, n_{lim} diverge. La figure 5.6 montre également que la formule (5.5) fournit une estimation très précise de n_{lim} .

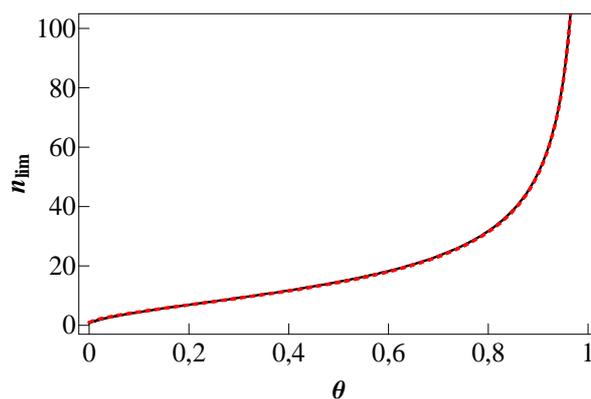


FIG. 5.6: Evolution avec θ de la taille limite pour laquelle $C_n = C_n^B$. Résultats exacts déterminés à l'aide des formules (4.24) et (K.2) (noir), résultats approchés à l'aide de la formule (5.5) (tireté rouge).

Une étude détaillée de la distribution en taille des amas permet de mieux comprendre l'origine de l'asymétrie de la fragmentation en fonction du taux de recouvrement pour le co-dépôt (Fig. 5.3). Nous représentons sur la figure 5.7 l'évolution de C_1 , C_1^L , C_{10} , C_{10}^L avec le taux de recouvrement. Pour un mono-dépôt, aussi bien la distribution d'amas atomiques que celle des amas lacunaires vérifient une loi de puissance. Les densités d'amas atomiques et lacunaires sont donc symétriques de sorte que C_n^L peut être déduit de C_n à l'aide de la relation $C_n^L[\theta] = C_n[1 - \theta]$. En revanche, pour un co-dépôt, seule la densité des amas lacunaires vérifie une loi de puissance puisque les densités d'amas atomiques ne vérifient pas une loi de puissance à cause des monomères. La symétrie amas atomiques, amas lacunaires est donc brisée. L'asymétrie observée pour le co-dépôt entre C_n et C_n^L est beaucoup plus importante pour les monomères que pour les nanofils plus longs. L'asymétrie observée pour la courbe $C_T[\theta]$ (Fig. 5.3) provient donc principalement de l'asymétrie atome lacune des monomères.

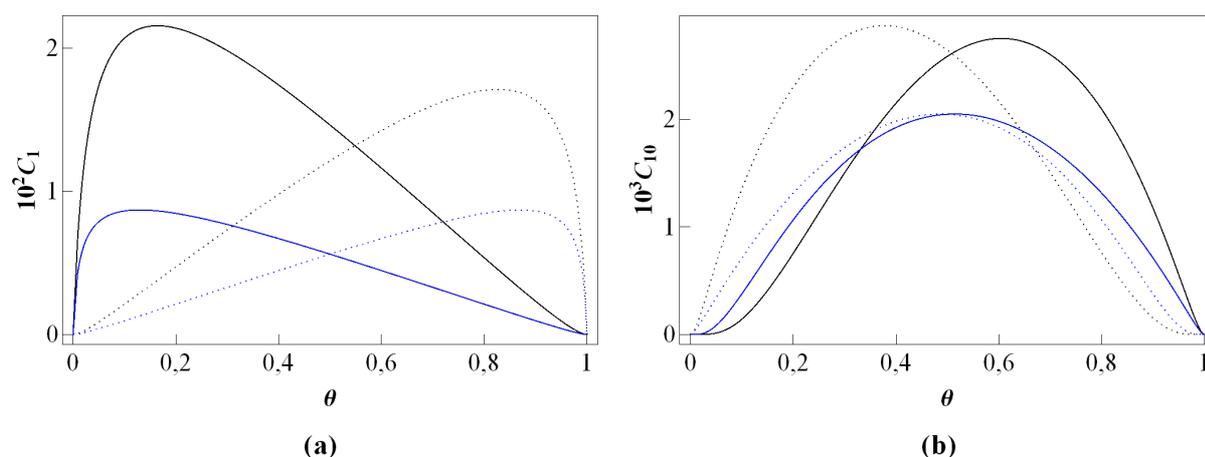


FIG. 5.7: Evolution en fonction du taux de recouvrement de la densité d'amas de monomère (a) et de la densité d'amas de taille 10 (b). Amas atomiques (continu), amas lacunaires (pointillé). Co-dépôt (noir), mono-dépôt de B (bleu).

5.1.6 Effet synergétique

On peut se demander dans quelles conditions la présence d'une deuxième espèce A favorise la présence de la première espèce B (*i.e.* telle que $\theta_B > \theta_{B,p}$)? La figure 5.8 présente les

isothermes des mono-dépôts et les isothermes partielles relatives aux deux espèces du co-dépôt. L'effet synergétique [44, 90] favorise la déposition des deux espèces aux faibles taux de recouvrement ($\theta_A > \theta_{A,p}$, $\theta_B > \theta_{B,p}$) du fait de la multiplication des configurations chimiques accessibles à une chaîne. Aux forts taux de recouvrement bien qu'il y ait toujours plus de configurations accessibles pour le co-dépôt, la gêne stérique devient trop importante et la déposition des deux espèces est défavorisée ($\theta_A < \theta_{A,p}$, $\theta_B < \theta_{B,p}$).

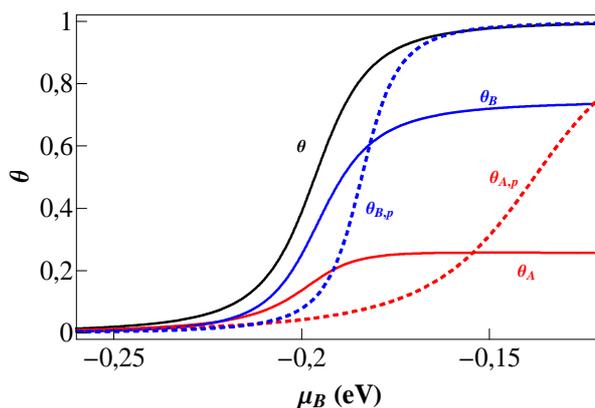


FIG. 5.8: Evolution en fonction du potentiel chimique μ_B du taux de recouvrement θ (noir), de θ_A (rouge continu), de θ_B (bleu continu), et des taux de recouvrements des deux mono-dépôts $\theta_{A,p}$ (rouge tireté) et $\theta_{B,p}$ (bleu tireté).

Nous avons étudié en détail l'influence de la ségrégation sur la microstructure d'un co-dépôt. Celle-ci induit un enrichissement des sites de faible coordinence en l'espèce A ($c_{mono} > c_{bord} > c_{coeur}$) ce qui a plusieurs conséquences sur le co-dépôt :

- *la distribution en taille des amas vérifie une loi de puissance en n sauf pour les monomères. La distribution en taille peut néanmoins être estimée précisément à partir de C_T et θ à l'aide de la relation (5.4). Ainsi, dorénavant, nous présenterons uniquement les comportements de C_T et de θ .*
- *la composition chimique de la phase atomique diminue avec une augmentation du taux de recouvrement.*
- *la symétrie atome lacune obtenue pour un mono-dépôt n'est pas vérifiée pour un co-dépôt. L'asymétrie est principalement due aux monomères puisque la densité de monomère s'éloigne d'une loi de puissance.*

- la courbe $C_T[\theta]$ est également asymétrique. Cette asymétrie qui provient principalement de l'asymétrie atome lacune des monomères, s'explique également à l'aide de la variation de la composition de la phase atomique avec le taux de recouvrement. En première approximation, la fragmentation du co-dépôt correspond à la moyenne des fragmentations des mono-dépôts pondérée par la concentration de la phase atomique du co-dépôt.

Nous allons maintenant étudier l'influence des paramètres énergétiques du système sur les principales caractéristiques de l'équilibre du co-dépôt.

5.2 Contraste chimique

Nous avons montré que la composition de la phase atomique du co-dépôt dépend de la concentration des monomères, des sites de bord et des sites de cœur. Avant d'étudier l'influence des paramètres énergétiques sur la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt, nous rappelons quelle est leur influence sur la ségrégation à l'échelle d'un amas et sur la différence $c_{mono} - c_{cœur}$ que nous appellerons par la suite contraste chimique.

La concentration par type de site (formule (4.25)) peut être reparamétrisée de la manière suivante :

$$c_p = \frac{1}{1 + e^{\beta\tau(z_p - \frac{\Delta\mu}{\tau})}}, \quad (5.7)$$

où z_p est la coordinance qui vaut 0 pour les monomères, 1 pour les sites de bord et 2 pour les sites de cœur d'amas. c_p dépend uniquement de deux paramètres $\beta\tau$ et $\frac{\Delta\mu}{\tau}$. Les variations des concentrations en fonction de ces deux paramètres sont représentés sur la figure 5.9.

$\beta\tau$ permet d'étudier l'influence de la température pour un couple $(\tau, \Delta\mu)$ donné (puisque $\beta = \frac{1}{k_B T}$) ou l'influence de τ à une température constante et lorsque la différence de potentiel chimique évolue proportionnellement avec τ (ce que nous étudierons dans la section 5.5).

A V nul, $\beta\tau$ est le moteur de la ségrégation. Lorsque $\beta\tau = 0$, la ségrégation est nulle, tous les sites ont une concentration homogène égale à 0,5 (Fig. 5.9a). Quand $\beta\tau \neq 0$, la ségrégation entraîne un contraste chimique entre les sites. Les sites de faible coordinance ont une plus forte concentration en A ($c_{mono} > c_{bord} > c_{cœur}$). $\Delta\mu/\tau$ favorise la présence de l'une

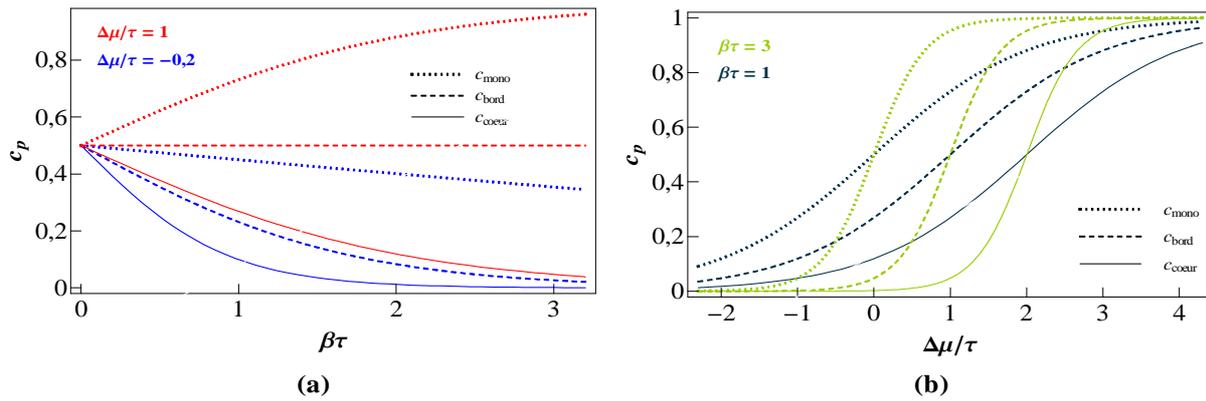


FIG. 5.9: Evolution de c_{mono} (pointillé), c_{bord} (tireté), c_{coeur} (continu) en fonction de $\beta\tau$ (a) et de $\Delta\mu/\tau$ (b). (a) $\Delta\mu/\tau = 1$ (rouge), $\Delta\mu/\tau = -0,2$ (bleu). (b) $\beta\tau = 1$ (bleu foncé), $\beta\tau = 3$ (vert).

des deux espèces quels que soient les sites considérés (Fig. 5.9b). Plus $\Delta\mu/\tau$ est grand plus la présence d'atomes A est favorisée. Lorsque $\Delta\mu/\tau \rightarrow -\infty$, $c_p = 0$ quel que soit p . Une augmentation de $\Delta\mu/\tau$ se traduit par une augmentation de la concentration sur l'ensemble des sites. Plus $\beta\tau$ est grand, plus la courbe $c_p[\Delta\mu/\tau]$ est raide. Pour $\Delta\mu/\tau = z_p$, $c_p = 1/2$ quel que soit p et pour toute valeur de $\beta\tau$ (Fig. 5.9a).

Pour une valeur donnée de $\beta\tau$, le contraste chimique caractérisé par la différence entre la concentration des monomères et celle des sites de coeur $c_{mono} - c_{coeur}$, est maximal en $\Delta\mu/\tau = 1$ (Fig. 5.10b). Pour cette valeur de $\Delta\mu/\tau = 1$, $c_{bord} = 1/2$ et $c_{mono} = 1 - c_{coeur}$ quel que soit $\beta\tau$. Il est intéressant de rappeler qu'à la limite infiniment diluée (*i.e.* $\theta \rightarrow 0$), il n'y a quasiment que des monomères déposés et la concentration de la phase atomique est très proche de c_{mono} . En revanche, à la limite infiniment diluée en lacune (*i.e.* $\theta \rightarrow 1$), la chaîne est quasiment entièrement remplie et la concentration de la phase atomique vaut c_{coeur} . Ainsi le contraste $c_{mono} - c_{coeur}$ correspond également au contraste entre les concentrations de la phase atomique aux deux limites infiniment diluées (*i.e.* $c[\theta \rightarrow 0] - c[\theta = 1] = c_{mono} - c$).

Lorsque $0 < \Delta\mu/\tau < 2$, $c_{mono} - c_{coeur}$ augmente de manière monotone entre 0 pour $\beta\tau = 0$ et 1 lorsque $\beta\tau \rightarrow +\infty$ (Fig. 5.10a). En revanche, lorsque $\Delta\mu/\tau < 0$ ou $\Delta\mu/\tau > 2$, $c_{mono} - c_{coeur}$ est nul en $\beta\tau = 0$, passe par un maximum quand $\beta\tau$ augmente. $c_{mono} - c_{coeur} \rightarrow 0$ lorsque $\beta\tau \rightarrow +\infty$ car l'effet de la ségrégation est alors masqué par le fait que le système favorise la présence d'atomes B (pour $\Delta\mu/\tau < 0$) ou d'atomes A (pour $\Delta\mu/\tau > 2$) sur

l'ensemble des sites.

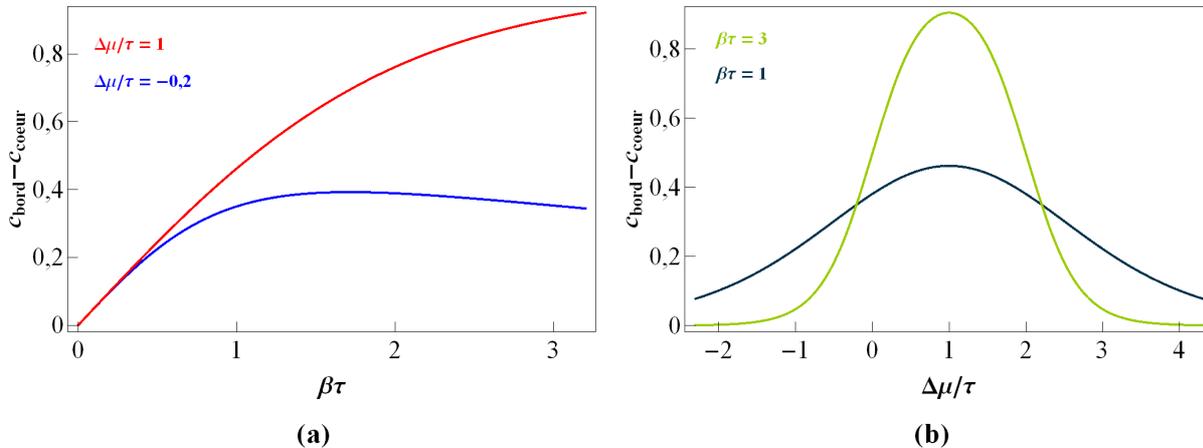


FIG. 5.10: Evolution de $c_{bord} - c_{coeur}$ en fonction de $\beta\tau$ (a) et de $\Delta\mu/\tau$ (b). (a) $\Delta\mu/\tau = 1$ (rouge), $\Delta\mu/\tau = -0,2$ (bleu). (b) $\beta\tau = 1$ (bleu foncé), $\beta\tau = 3$ (vert).

Une augmentation de $\Delta\mu/\tau$ se traduit par une augmentation de la concentration des monomères, des sites de bord et des sites de coeur. Le contraste entre la composition des monomères et des sites de coeur est maximal en $\Delta\mu = \tau$. Ce contraste augmente de manière monotone avec une augmentation du paramètre $\beta\tau$ (i.e. une diminution de la température) si $0 < \Delta\mu/\tau < 2$.

5.3 Influence de $\Delta\mu$

Nous considérons 5 valeurs possibles de $\Delta\mu$ pour lesquels nous précisons les concentrations par type de site (à $T = 500$ K, avec les mêmes paramètres énergétiques que dans le § 5.1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu = 0, c_{mono} = 1/2, c_{bord} = 0,26, c_{coeur} = 0,11 \\ \Delta\mu = \tau, c_{mono} = 0,74, c_{bord} = 0,1/2, c_{coeur} = 0,26 \\ \Delta\mu = 2\tau, c_{mono} = 0,89, c_{bord} = 0,74, c_{coeur} = 1/2 \\ \Delta\mu = 3\tau, c_{mono} = 0,96, c_{bord} = 0,89, c_{coeur} = 0,74 \\ \Delta\mu = 4\tau, c_{mono} = 0,99, c_{bord} = 0,96, c_{coeur} = 0,89 \end{array} \right.$$

La figure 5.11 présente les isothermes du co-dépôt et des mono-dépôts de A et de B pour ces différentes valeurs de $\Delta\mu$. Nous avons représenté ces isothermes en fonction de μ_B de sorte

que l'isotherme du mono-dépôt de B ne dépend pas de la valeur de $\Delta\mu$. En revanche, pour une valeur de μ_B donnée, une augmentation de $\Delta\mu$ entraîne une augmentation de μ_A . Les isothermes du mono-dépôt de A dépendent donc de $\Delta\mu$: plus $\Delta\mu$ est grand, plus l'isotherme du mono-dépôt de A est décalée vers les faibles valeurs de μ_B . De même pour le co-dépôt, plus $\Delta\mu$ est grand, plus l'isotherme est décalée vers les faibles potentiels chimiques, moins elle est raide et plus elle est proche de l'isotherme du mono-dépôt de A . A l'inverse, plus $\Delta\mu$ est petit, plus l'isotherme du co-dépôt se décale vers les grandes valeurs de μ_B et se rapproche de celle du mono-dépôt de B .

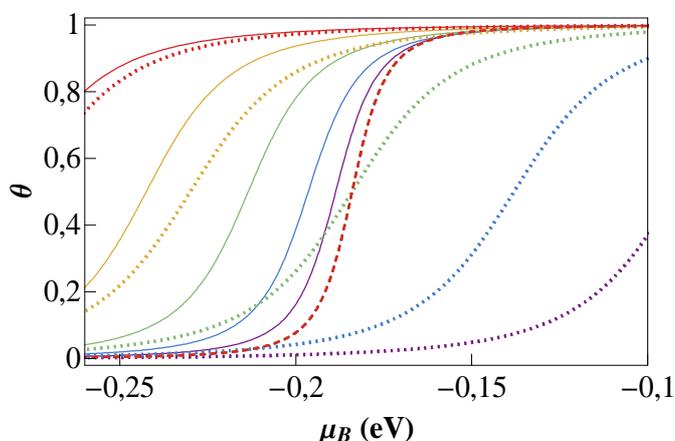


FIG. 5.11: Evolution en fonction du potentiel chimique μ_B du taux de recouvrement du co-dépôt (continu), du mono-dépôt de A (pointillé) et du mono-dépôt de B (tireté) pour $\Delta\mu = 0$ (violet), $\Delta\mu = \tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 3\tau$ (orange), $\Delta\mu = 4\tau$ (rouge). Toutes les courbes du mono-dépôt de B sont confondues entre elles (tireté rouge).

La figure 5.12a permet de faire le lien entre les ensembles canonique et GC. Elle présente les trajectoires parcourues dans le plan (θ_A, θ_B) en faisant varier μ_B de $-\infty$ à $+\infty$ et en gardant la différence de potentiel chimique entre les deux espèces constante ($\mu_A = \Delta\mu + \mu_B$). Ces trajectoires correspondent à des lignes de niveau qui fixent non seulement la différence de potentiel chimique mais également les concentrations des différents types de site. Plus $\Delta\mu$ est grand, plus la phase atomique est riche en A . En faisant varier $\Delta\mu$ et μ_B , il est possible de parcourir tout le plan (θ_A, θ_B) . La figure 5.12b présente les courbes de niveau de la fragmentation du co-dépôt en fonction de (θ_A, θ_B) . Plus $\Delta\mu$ est grand, plus le co-dépôt

est fragmenté.

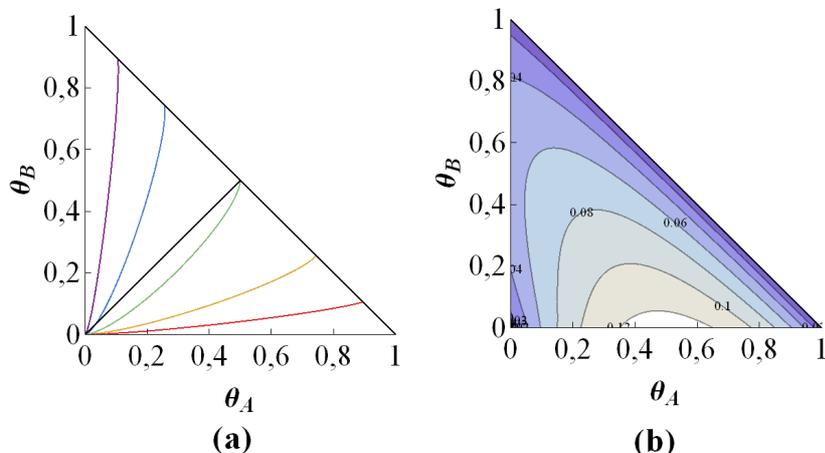


FIG. 5.12: Trajectoires (a) et lignes de niveau de la fragmentation C_T (b) d'un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$ dans le plan (θ_A, θ_B) . (a) $\Delta\mu = 0$ (violet), $\Delta\mu = \tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 3\tau$ (orange), $\Delta\mu = 4\tau$ (rouge). (b) Plus le co-dépôt est fragmenté plus la couleur est claire.

Les trajectoires du dépôt à $\Delta\mu = cst$ sont convexes (Fig. 5.12a) du fait de la variation de la concentration de la phase atomique du co-dépôt (Fig. 5.13a). Aux faibles taux de recouvrement, quel que soit $\Delta\mu$, il y a principalement des monomères (Fig. 5.13b) de sorte que la concentration de la phase atomique est proche de c_{mono} . Plus le taux de recouvrement augmente, plus la proportion d'atomes situés en cœur augmente et plus la concentration tend vers $c_{cœur}$.

Nous avons montré précédemment que la courbe $C_T[\theta]$ est asymétrique pour un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$. La figure 5.14 présente l'évolution de la position du maximum de $C_T[\theta]$ en fonction de $\Delta\mu$. L'asymétrie est relativement faible quelle que soit la valeur de $\Delta\mu$. Elle est maximale pour $\Delta\mu$ proche de τ qui permet de maximiser le contraste chimique entre les monomères et les atomes de cœur $c_{mono} - c_{cœur}$. L'asymétrie disparaît lorsque $\Delta\mu$ devient trop grand (resp. petit) car le co-dépôt tend vers un dépôt pur A (resp. B).

La valeur maximale de C_T augmente de manière monotone avec $\Delta\mu$ entre $C_{T_{\max}}^B$ et $C_{T_{\max}}^A$. Nous voyons que la formule approchée (5.1) donne une très bonne approximation de $C_{T_{\max}}$.

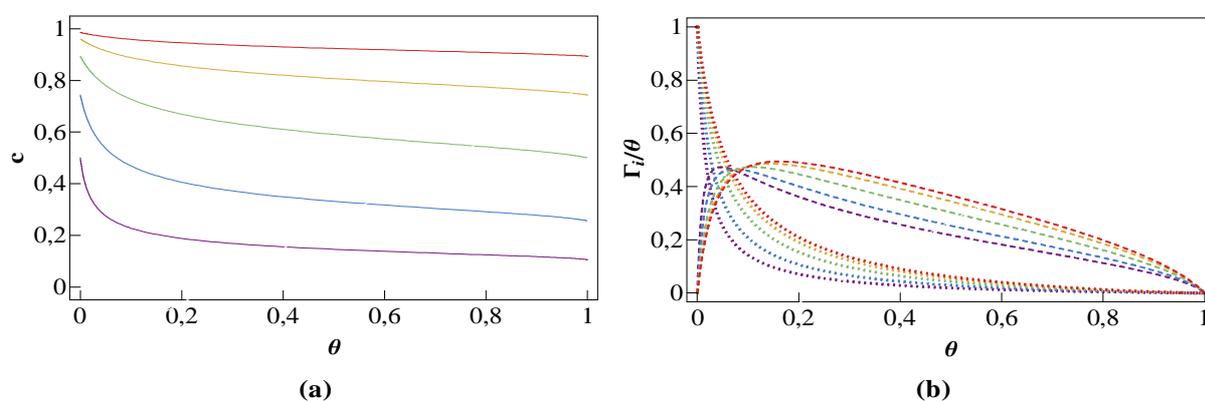


FIG. 5.13: Evolution avec le taux de recouvrement de la concentration de la phase atomique (a) et de la répartition des atomes par type de site (b) pour $\Delta\mu = cst.$ $\Delta\mu = 0$ (violet), $\Delta\mu = \tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 3\tau$ (orange), $\Delta\mu = 4\tau$ (rouge). (b) Proportion Γ_i/θ d'atomes de coordinaence i avec $i = 0$ (pointillé) et $i = 1$ (tireté).

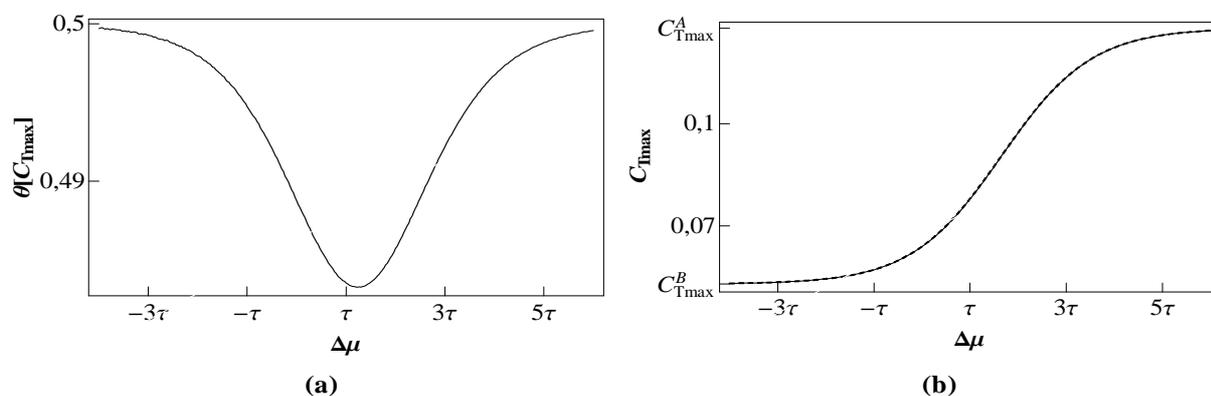


FIG. 5.14: Evolution en fonction de $\Delta\mu$ du taux de recouvrement correspondant à C_{Tmax} (a) et de C_{Tmax} (b). C_{Tmax} est le maximum de la courbe $C_T[\theta]$. (b) Résolution exacte (trait continu), formule approchée (5.1) (tireté).

Faire varier μ_B et $\Delta\mu$ (ou μ_A) permet de faire varier les taux de recouvrement partiels (θ_A, θ_B). Les trajectoires des co-dépôts à $\Delta\mu = \text{cst}$ dans le plan (θ_A, θ_B) sont convexes car la concentration de la phase atomique du dépôt diminue avec une augmentation de μ_B du fait de la ségrégation. Plus $\Delta\mu$ est grand, plus la phase atomique est riche en l'espèce la moins cohésive (ici A) et plus le dépôt est fragmenté. L'asymétrie de la courbe $C_T[\theta]$ est maximale pour $\Delta\mu \approx \tau$ qui permet d'avoir un contraste maximal entre la concentration des monomères et celle des sites de cœur.

5.4 Influence de T

Nous reprenons l'étude précédente (§ 5.3) à basse température ($T = 200$ K). Pour les mêmes valeurs de $\Delta\mu$ que précédemment, nous obtenons les concentrations de site suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\mu = 0, c_{mono} = 1/2, c_{bord} = 0,06, c_{cœur} = 0,005 \\ \Delta\mu = \tau, c_{mono} = 0,94, c_{bord} = 0,1/2, c_{cœur} = 0,06 \\ \Delta\mu = 2\tau, c_{mono} = 0,995, c_{bord} = 0,94, c_{cœur} = 1/2 \\ \Delta\mu = 3\tau, c_{mono} = 0,9997, c_{bord} = 0,995, c_{cœur} = 0,94 \\ \Delta\mu = 4\tau, c_{mono} = 0,99998, c_{bord} = 0,9997, c_{cœur} = 0,995 \end{array} \right.$$

La diminution de la température entraîne l'augmentation du contraste de composition $c_{mono} - c_{cœur}$ pour $0 \leq \Delta\mu \leq 2\tau$ (en accord avec la Fig. 5.9). Pour $\Delta\mu > 2\tau$, $c_{mono} - c_{cœur}$ diminue car le co-dépôt est presque pur A.

La figure 5.15a présente les trajectoires dans le plan (θ_A, θ_B) des co-dépôts correspondants aux différentes valeurs de $\Delta\mu$. Ces trajectoires sont plus proches de celles des mono-dépôts excepté pour $\Delta\mu = 2\tau$ car $c_{cœur} \rightarrow 0$ (resp. 1) lorsque la température tend vers 0 si $\Delta\mu < 2\tau$ (resp. $\Delta\mu > 2\tau$) (Fig. 5.9). Les trajectoires sont également moins convexes qu'à haute température.

La figure 5.15b montre que la fragmentation du co-dépôt a fortement diminué à basse température quels que soient les taux de recouvrement partiels. Dans un co-dépôt, à taux de recouvrement constant, une diminution de la température se traduit donc par une augmentation (resp. diminution) de la densité de nanofils longs (resp. courts).

Les trajectoire du co-dépôt apparaissent moins convexe qu'à haute température. Cela peut sembler surprenant puisque cette convexité provient du contraste chimique $c_{mono} - c_{cœur}$

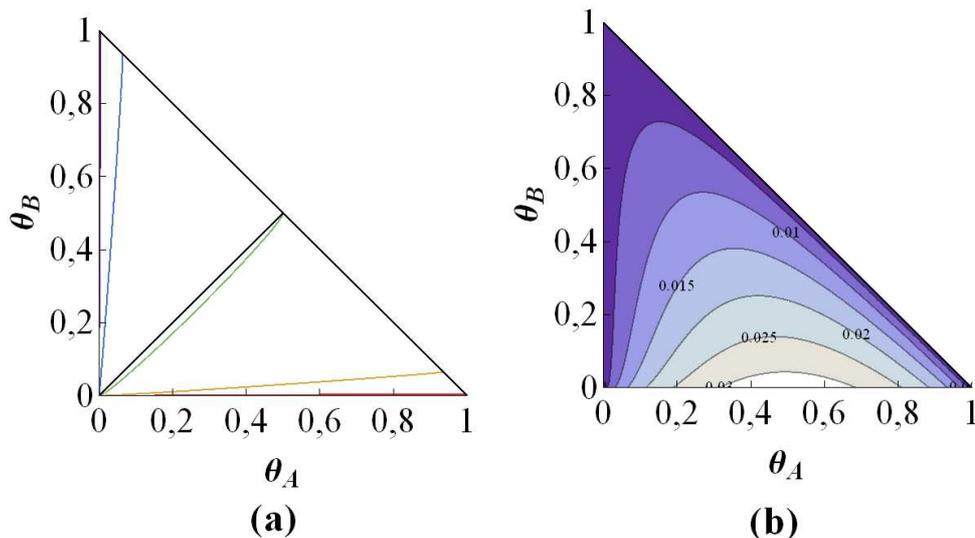


FIG. 5.15: Trajectoires (a) et lignes de niveau de la fragmentation C_T (b) d'un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$ dans le plan (θ_A, θ_B) . (a) $\Delta\mu = 0$ (violet), $\Delta\mu = \tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 3\tau$ (orange), $\Delta\mu = 4\tau$ (rouge). (b) Plus le co-dépôt est fragmenté plus la couleur est claire. $T = 200$ K.

qui est bien plus marqué à basse température (du moins pour $0 \leq \Delta\mu \leq 2\tau$). Mais à basse température, la fragmentation est beaucoup plus faible. La proportion de monomères et des sites de bord diminue donc très rapidement avec une augmentation de θ (Fig. 5.16b). En conséquence, la concentration de la phase atomique diminue très rapidement pour les faibles taux de recouvrement puis est quasiment constante et égal à c_{coeur} dès que $\theta > 0,2$. Ainsi la convexité des trajectoires du co-dépôt n'est pas très marquée sur la figure 5.15a car elle est importante seulement pour les très faibles taux de couverture. Précisons que plus $\Delta\mu$ est faible, plus le dépôt est riche en B , plus la fragmentation est faible, plus la proportion de monomères et de sites de bord diminue rapidement avec θ et plus la variation de la concentration de la phase atomique du co-dépôt est cantonnée aux faibles valeurs de θ . Ainsi pour $\Delta\mu = 0$, en $\theta = 0,05$, la proportion Γ_2/θ de sites de cœur de la phase atomique est déjà supérieure à 95% et la concentration de la phase atomique est déjà très proche de c_{coeur} .

Comment évolue l'asymétrie de la courbe $C_T[\theta]$ avec la température? A $T = 500$ K, cette asymétrie est maximale pour $\Delta\mu \approx \tau$. Nous allons donc nous focaliser sur cette valeur de

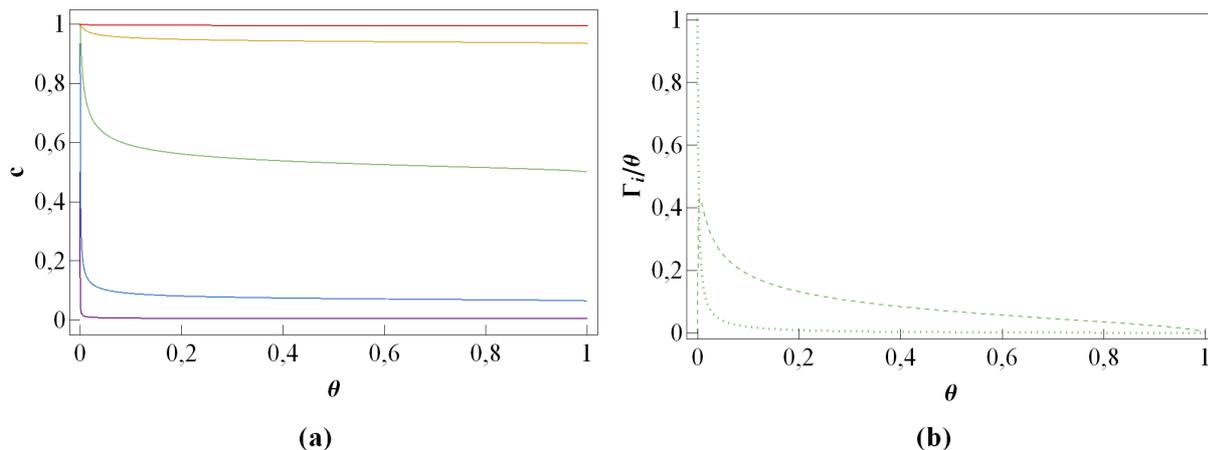


FIG. 5.16: Evolution avec le taux de recouvrement de la concentration de la phase atomique (a) et de la répartition des atomes par types de site (b) pour $\Delta\mu = cst.$ $\Delta\mu = 0$ (violet), $\Delta\mu = \tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 3\tau$ (orange), $\Delta\mu = 4\tau$ (rouge). (b) Proportion Γ_i/θ d'atomes de coordinance i avec $i = 0$ (pointillé) et $i = 1$ (tireté). $T = 200$ K. Sur la figure (b), par soucis de lisibilité seul le cas $\Delta\mu = 2\tau$ est représenté.

$\Delta\mu$. La figure 5.17 présente l'évolution de la position du maximum de la courbe $C_T[\theta]$ avec la température pour le co-dépôt. L'asymétrie est maximale pour une température proche de 330 K. Aux limites haute température et basse température, l'asymétrie disparaît puisque le taux de recouvrement pour lequel C_T est maximal tend vers 0,5. A la limite haute température, il n'y a plus d'asymétrie car la ségrégation disparaît puisque la concentration de chaque type de site tend vers 0,5 (Fig. 5.9), la distribution en taille d'amas vérifie alors une loi de puissance et la symétrie atome lacune est retrouvée. A la limite basse température, la concentration de la phase atomique varie très peu avec le taux de recouvrement sauf pour les très faibles taux de recouvrement (Fig. 5.16a) le co-dépôt est alors quasiment pur B et l'asymétrie n'est pas visible.

Quelle que soit la température, $C_{T_{\max}}^B < C_{T_{\max}} < C_{T_{\max}}^A$ (Fig. 5.17b). Pour les faibles températures (*i.e.* pour les grandes valeurs de $1/T$), la limite asymptotique en fonction de T de la densité totale d'amas maximale est donnée par l'équation suivante $\ln[C_{T_{\max}}] = \frac{V_{BB}}{2k_B} \frac{1}{T}$. La variation de la fragmentation avec la température pour les faibles températures est gouvernée par l'espèce la plus cohésive B car la pente de la courbe $\ln[C_{T_{\max}}] = f\left[\frac{1}{T}\right]$ est

la même pour le co-dépôt que pour le mono-dépôt de B . Néanmoins, de par la présence de l'espèce A , la fragmentation du co-dépôt est deux fois plus grande que celle du mono-dépôt de B ($\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{T \max}^A}{C_{T \max}^B} \rightarrow 2$). Cela peut sembler surprenant puisque nous avons montré que la concentration de la phase atomique tend vers 0 lorsque T tend vers 0. Plus précisément, quand $T \rightarrow 0$, la phase atomique est principalement constituée d'atomes de cœur et pour $\Delta\mu < 2\tau$, $c \rightarrow c_{\text{cœur}} \approx e^{-\beta(2\tau - \Delta\mu)} \rightarrow 0$ (d'après la relation (1.51)). Mais la fragmentation d'un mono-dépôt de A est beaucoup plus forte que celle d'un mono-dépôt de B : l'application de la formule CVM mono-dépôt (K.6) prédit $\frac{C_T^A[\theta=1/2]}{C_T^B[\theta=1/2]} = e^{\beta\tau}$. L'utilisation de la formule (5.1) permet alors de montrer que :

$$C_T[\theta = 1/2] \rightarrow (1 + e^{-\beta(\tau - \Delta\mu)} - e^{-\beta(2\tau - \Delta\mu)}) C_T^B[\theta = 1/2], \quad (5.8)$$

Quand $\Delta\mu = \tau$, $C_T[\theta = 1/2] = 2C_T^B[\theta = 1/2]$ en bon accord avec la figure 5.17b. En revanche, si $\Delta\mu < \tau$, alors à la limite basse température, $C_T[\theta = 1/2] = C_T^B[\theta = 1/2]$, et le fait de co-déposer des atomes A n'a pas d'influence sur la fragmentation maximale. Pour $\tau < \Delta\mu < 2\tau$, $C_T[\theta = 1/2] \rightarrow e^{-\beta(\tau - \Delta\mu)} C_T^B[\theta = 1/2]$ et le fait de co-déposer des atomes A a un effet important sur la fragmentation maximale du co-dépôt et diminue la pente de la courbe $\ln[C_{T \max}] = f\left[\frac{1}{T}\right]$. En $\Delta\mu = 2\tau$, $c_{\text{cœur}} = 1/2$ et à la limite basse température, la fragmentation du co-dépôt maximale vaut la moitié de la fragmentation du mono-dépôt de A . Si $\Delta\mu \geq 2\tau$, alors quand T tend vers 0, $c_{\text{cœur}}$ tend vers 1 et le co-dépôt tend vers un mono-dépôt de A .

Une diminution de la température induit une diminution de la fragmentation du co-dépôt et donc une augmentation (resp. diminution) de la densité d'amas de grande (resp. petite) taille. L'asymétrie atome lacune observée à une température finie (qui provient de la variation de la composition de la phase atomique) disparaît aux limites basse et haute température. Plus la température est faible, plus la ségrégation est importante et plus la variation de la concentration de la phase atomique est importante (pour $0 < \Delta\mu < 2\tau$). Mais plus la température est faible, plus cette variation de concentration est cantonnée aux très faibles taux de recouvrement. La fragmentation du co-dépôt à la limite basse température vaut le double de la fragmentation du mono-dépôt de B dans le cas $\Delta\mu = \tau$.

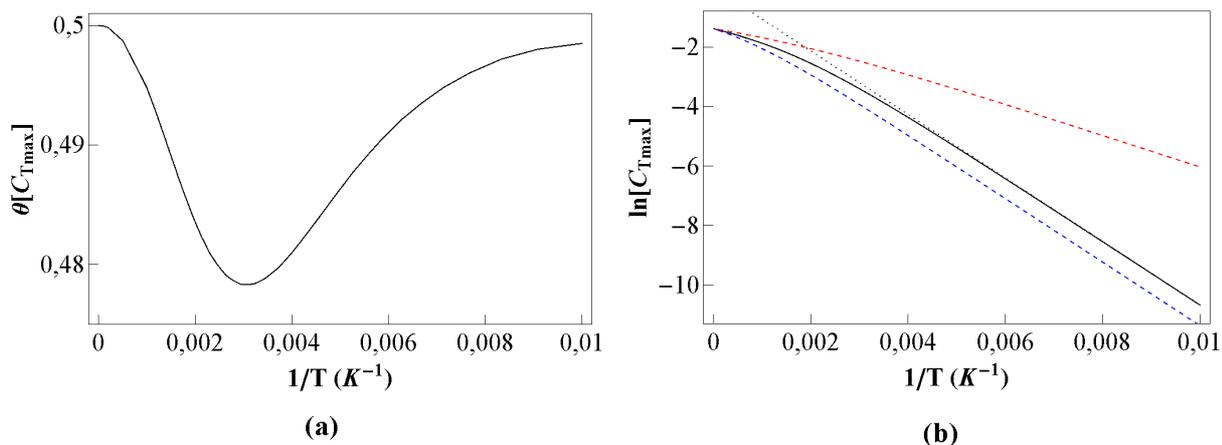


FIG. 5.17: Evolution en fonction de l'inverse de la température du taux de recouvrement correspondant à $C_{T\max}$ (a) et de $\ln[C_{T\max}]$ du co-dépôt (trait continu) et des mono-dépôts (tireté) (b). $C_{T\max}$ est le maximum de la courbe $C_T[\theta]$. (b) mono-dépôt de A (rouge), de B (bleu), limite asymptotique d'équation $\ln[C_{T\max}] = \frac{V_{XX}}{2k_B} \frac{1}{T}$ pour le co-dépôt (pointillé).

5.5 Influence de V_{AA}

Etudions maintenant l'influence de la cohésion atomique V_{AA} de l'espèce A sur la microstructure d'équilibre du co-dépôt. Nous conservons la même valeur de V_{BB} et nous considérons une température élevée $T = 500$ K. Une variation de V_{AA} lorsque V_{BB} est constant entraîne nécessairement une variation de V_{AB} puisque V est nul. Les paramètres K et τ varient également avec V_{AA} selon les lois suivantes : $\tau = \frac{V_{AA}-V_{BB}}{2}$, $K = \frac{V_{AA}+V_{BB}}{2}$. Pour maximiser le contraste chimique $c_{mono} - c_{coeur}$, nous imposons $\Delta\mu = \tau$. L'évolution des concentrations par site avec V_{AA} peut alors être analysée à l'aide de la figure 5.9a (courbe rouge). Une augmentation de V_{AA} (*i.e.* lorsque la liaison AA devient moins cohésive) se traduit par une augmentation τ ce qui entraîne une augmentation de c_{mono} et une diminution de c_{coeur} alors que $c_{bord} = 1/2$ reste constant.

En plus du cas $V_{AA} = V_{BB}/2$ considéré jusqu'à présent, nous étudions l'équilibre pour 2 autres valeurs de V_{AA} :

- $V_{AA} = 0$, $K = V_{BB}/2$, $c_{mono} \approx 0,9$, $c_{coeur} \approx 0,1$ qui permet de minimiser la cohésion atomique sans autoriser des interactions répulsives.

- $V_{AA} = V_{BB}$, $K = V_{BB}$, $c_{mono} = c_{bord} = c_{coeur} = 1/2$ qui permet de maximiser la cohésion atomique sans inverser le sens de la ségrégation (*i.e.* sans que l'espèce B devienne l'espèce ségrégeante). Les deux espèces A et B sont indiscernables, ce qui induit un décalage de l'isotherme de $k_B T \ln 2$ (*i.e.* $\theta[\mu] = \theta_{A,p}[\mu + k_B T \ln 2]$). La fragmentation du co-dépôt correspond alors exactement à celle du mono-dépôt au même taux de recouvrement.

5.5.1 Effet sur les isothermes du co-dépôt

La figure 5.18 présente les isothermes dans le cas $V_{AA} = V_{BB}$ et dans le cas $V_{AA} = 0$. Dans le cas $V_{AA} = V_{BB}$ (Fig. 5.18a), les atomes A et les atomes B ont exactement les mêmes propriétés. Les isothermes des mono-dépôts A et B sont confondues. Dans le co-dépôt, il y a autant d'atomes de A que d'atomes de B déposés ($\theta_A = \theta_B = \theta/2$).

L'isotherme correspondant au mono-dépôt de B est invariante avec V_{AA} . En revanche, la pente de l'isotherme du mono-dépôt de A diminue lorsque V_{AA} augmente (Fig. 5.18b). D'après (K.4) et (K.5), $\theta_{A,p}[\mu_A]$ diminue avec une augmentation de V_{AA} et ce quel que soit μ_A . Mais en prenant comme référence μ_B , et comme la valeur de $\Delta\mu$ imposée varie avec V_{AA} , $\theta_{A,p}[\mu_B]$ augmente (resp. diminue) avec une augmentation de V_{AA} pour les faibles (resp. forts) valeurs de μ_B .

La pente de l'isotherme du co-dépôt diminue quand V_{AA} augmente (Fig. 5.18b). En $V_{AA} = 0$ (Fig. 5.18b), pour les faibles valeurs de μ_B , le co-dépôt comprend essentiellement des monomères (Fig. 5.19), riches en A (puisque $c_{mono} \approx 0,9$). Le co-dépôt est donc riche en A et $\theta_A \approx \theta_{A,p}$. Pour les fortes valeurs de μ_B , le taux de recouvrement est plus grand. Le co-dépôt est composé de nanofils longs et la densité de site de cœur est beaucoup plus importante de sorte que la phase atomique est principalement constituée d'atomes B ($\theta_B > \theta_A$).

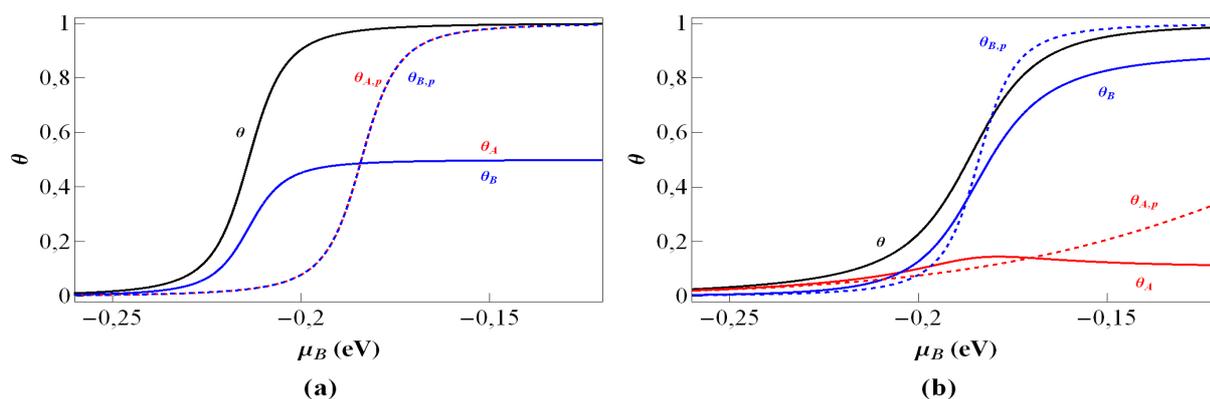


FIG. 5.18: Evolution en fonction du potentiel chimique μ_B du taux de recouvrement θ (noir), de θ_A (rouge continu), de θ_B (bleu continu), et des taux de recouvrements des deux mono-dépôts $\theta_{A,p}$ (rouge tireté) et $\theta_{B,p}$ (bleu tireté) pour $V_{AA} = V_{BB}$ (a) et $V_{AA} = 0$ (b). (a) Les isothermes relatives aux espèces A (rouge) et B (bleu) sont confondues.

Notons que l'isotherme partielle en A présente un maximum. En effet lorsque le taux de recouvrement augmente le nombre de monomères et de sites de bords (qui sont très majoritairement constitués d'atomes A) diminue et cette diminution n'est pas compensée par l'augmentation du nombre de sites de cœur (qui contiennent trop peu d'atomes A) (Fig 5.19).

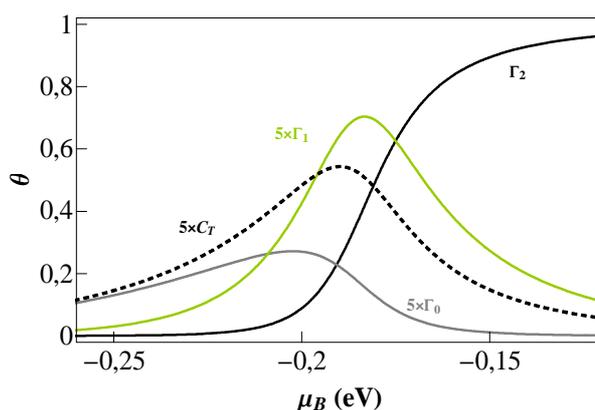


FIG. 5.19: Evolution avec μ_B de la densité totale de nanofils C_T (noir tireté), de la densité de monomère Γ_0 (gris), de la densité de sites de bord Γ_1 (vert) et de la densité de sites de cœur Γ_2 (noir). $V_{AA} = 0$.

5.5.2 Effet sur la fragmentation

La figure 5.20 montre que la densité de monomères et la densité totale de nanofils augmentent lorsque V_{AA} augmente (*i.e.* lorsque la liaison AA devient moins cohésive). La variation de C_T avec V_{AA} est due à l'augmentation du paramètre K qui caractérise l'énergie moyenne d'une liaison atomique. Plus K est négatif, plus les liaisons atomiques sont fortes et plus la fragmentation (ou C_T) est faible.

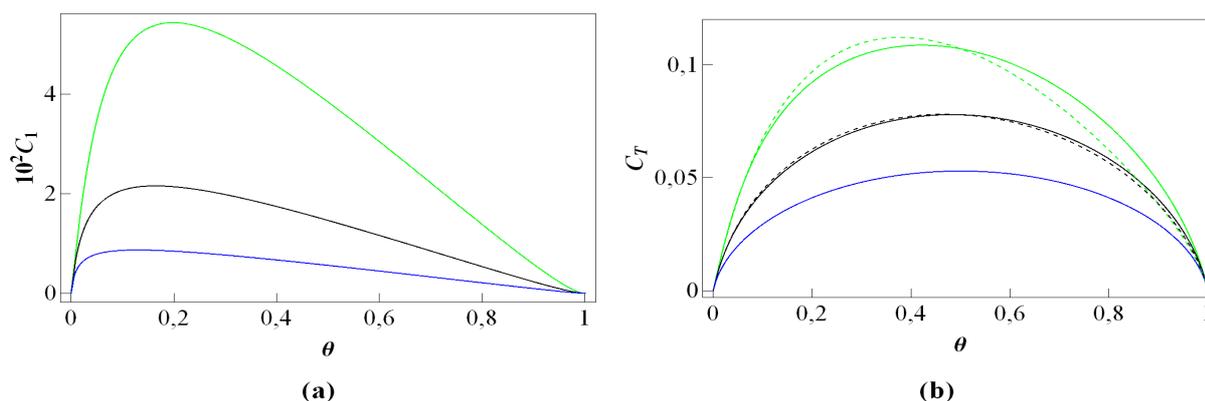


FIG. 5.20: Evolution avec le taux de couverture de la densité de monomère C_1 (a) et de la densité totale de nanofils C_T (b). Calcul exact (continu), formule approchée (5.1) (tireté). $V_{AA} = V_{BB}$ (bleu), $V_{AA} = V_{BB}/2$ (noir), $V_{AA} = 0$ (vert).

La symétrie de la courbe $C_T[\theta]$ observée dans le cas $V_{AA} = V_{BB}$ est brisée dès que les deux espèces n'ont pas la même énergie de cohésion ($V_{AA} \neq V_{BB}$). L'asymétrie est maximale lorsque $V_{AA} = 0$ (*i.e.* lorsque τ est maximal). Cette asymétrie est bien liée à la variation de la composition de la chaîne puisque la formule (5.1) donne une bonne approximation de la densité totale de nanofils.

5.6 Conclusion

L'étude de la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt dans le cas d'un alliage formant une solution idéale a été réalisée dans le cas particulier où la différence de potentiels chimiques entre les espèces $\Delta\mu$ est constante. La concentration des sites de bord et des sites de cœur

est alors indépendante du taux de recouvrement et de la longueur des nanofils. Le profil de concentration d'un nanofil de taille $n + 1$ se déduit directement de celui d'un nanofil de taille n par ajout d'un atome de coeur dès $n = 2$. Du fait de la ségrégation, les petites chaînes sont plus riches en l'espèce ségrégeante (A) que les chaînes longues. L'augmentation du taux de recouvrement conduit à une augmentation de la taille moyenne des chaînes et donc à la diminution de la concentration de la phase atomique.

Nous avons montré que le co-dépôt est plus (resp. moins) fragmenté que le mono-dépôt de l'espèce la plus (resp. moins) cohésive. La densité totale de nanofils est à peu près égale à la moyenne de celles des mono-dépôts à même taux de recouvrement pondérée par la concentration de la phase atomique du co-dépôt. La distribution en taille des nanofils vérifie une loi de puissance en n analogue à celle des mono-dépôts excepté pour les monomères. La présence d'une seconde espèce brise la symétrie atome / lacune du mono-dépôt. Cette asymétrie, surtout visible pour les monomères, est maximale lorsque le contraste chimique (quantifié par $c_{mono} - c_{coeur}$) est maximal.

Plus la valeur de $\Delta\mu$ est grande, plus la composition de la phase atomique est riche en A , plus le dépôt est fragmenté. Une diminution de température conduit à une diminution de la fragmentation et donc à une augmentation (resp. diminution) de la densité de nanofils longs (resp. courts).

Dans le chapitre suivant nous considérons un alliage à tendance à la démixtion en volume. D'après les résultats du chapitre 3, on s'attend alors à observer la coexistence de microstructures de composition chimique variées dans le co-dépôt.

Chapitre 6

ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE

Dans ce chapitre, nous étudions l'influence de l'effet d'alliage sur l'équilibre d'un co-dépôt à $\Delta\mu$ constant. Dans le chapitre 3 nous avons montré qu'à haute température l'effet d'alliage gouverné par V ne modifie que légèrement la répartition chimique d'équilibre d'un nanofil. Nous ne nous attendons donc pas à de fortes modifications pour le co-dépôt. Dans la section 6.1, nous suivrons la même démarche que dans le chapitre 5 en considérant un co-dépôt réalisé à $\Delta\mu$ constant à haute température. Nous nous intéressons à l'influence de l'effet d'alliage sur les caractéristiques du co-dépôt (distribution en taille, fragmentation, contraste chimique...) en prenant comme référence le cas de l'alliage formant une solution idéale traité dans le chapitre précédent (§ 5).

A faible température, l'équilibre d'un nanofil dans l'ensemble p-GC est fortement modifié par l'effet d'alliage puisque la DEC est bimodale ce qui est caractéristique de la coexistence de configurations ayant des compositions chimiques très différentes (pures, cœur coquille et Janus). Nous avons montré que cette coexistence est présente principalement pour les nanofils courts. Dans la section 6.2, nous déterminons les conditions (température, différence de potentiel chimique, taux de recouvrement) pour lesquelles l'observation d'une coexistence de configurations particulières est favorisée pour un alliage donné. Enfin nous étudions l'influence du paramètre énergétique K qui gouverne la fragmentation (§ 6.3).

6.1 Haute température

6.1.1 De l'influence de l'effet d'alliage sur les amas...

Dans ce chapitre, le système à préférence homoatomique a les paramètres suivants : $V = -30$ meV, $\tau = 46$ meV et $K = -123$ meV avec les mêmes valeurs de V_{AA} et de V_{BB} que dans le chapitre précédent ($V_{AA} = -92$ meV, $V_{BB} = 2V_{AA} = -184$ meV). L'interaction

de la paire AB est donc affaiblie ($V_{AB} = -108$ meV au lieu de -138 meV).

Alors que dans le chapitre 3, nous avons présenté principalement les caractéristiques d'un nanofil en fonction de sa taille et de sa composition, dans le co-dépôt, tous les nanofils sont plongés dans l'ensemble GC et sont soumis à la même différence de potentiel chimique $\Delta\mu$.

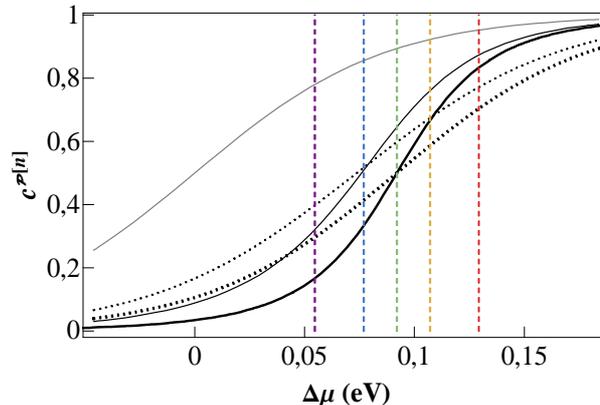


FIG. 6.1: Evolution avec $\Delta\mu$ de la concentration nominale $c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ des nanofils de longueur n . $V < 0$: $n = 1$ (gris), $n = 5$ (noir fin), $n \rightarrow +\infty$ (noir épais). $V = 0$: $n = 5$ (pointillé fin), $n \rightarrow +\infty$ (pointillé épais). Les lignes tiretées verticales permettent de repérer les valeurs de $\Delta\mu$ considérée dans la suite : $\Delta\mu = 1,19\tau$ (violet), $\Delta\mu = 1,67\tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 2,33\tau$ (orange), $\Delta\mu = 2,81\tau$ (rouge). $T = 500$ K.

La figure 6.1 présente la concentration nominale de ces nanofils pour différentes tailles et rappelle le cas V nul. Le principal effet de V sur la composition d'un amas atomique dépend de la longueur de la chaîne considérée. La concentration des monomères (définie par (4.25)) ne dépend pas de V . Pour des nanofils contenant au moins deux atomes, l'effet d'alliage ($V < 0$) entraîne une diminution de la concentration nominale en l'espèce minoritaire. Comme la concentration c_∞ d'une chaîne infinie vaut $1/2$ en $\Delta\mu = 2\tau$, nous pouvons en déduire que pour une différence des potentiels chimiques $\Delta\mu < 2\tau$ (resp. $\Delta\mu > 2\tau$), plus V est négatif, plus le contraste entre la concentration des monomères et la concentration d'un co-dépôt complet c_∞ est important (resp. faible).¹

¹Le pendant du phénomène de ségrégation à l'échelle d'un nanofil est que, à l'échelle d'une population de nanofils de différentes tailles, les nanofils courts sont plus riches en l'espèce ségrégeante que les nanofils longs. Ainsi, lorsque τ est positif, cela conduit à la ségrégation des atomes A en bord de nanofils et à un

6.1.2 ...à l'influence sur la distribution en taille des amas

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la distribution en taille des amas d'un co-dépôt ($V = 0$) est très peu différente de celle d'un mono-dépôt. Plus précisément, nous avons relié la différence observée au phénomène de ségrégation par l'intermédiaire de la fonction de partition $Z_n^{\mathcal{P}}$ qui dépend de la fonction de partition du nanofil pur A de taille n et du profil de concentration (5.2). La concentration de cœur étant homogène quelle que soit la longueur du nanofil, $Z_n^{\mathcal{P}}$ et donc C_n suivent une loi de puissance pour $n \geq 2$. La distribution en taille du co-dépôt est alors très similaire à celle d'un mono-dépôt et elle est précisément caractérisée à partir des deux paramètres macroscopiques (θ, C_T) .

Pour un alliage à préférence homoatomique la concentration de cœur n'étant plus homogène, $Z_n^{\mathcal{P}}$ ne vérifie pas une loi de puissance. La distribution en taille en est-elle affectée et s'éloigne-t-elle fortement du cas d'un mono-dépôt ?

La formule (4.11) peut s'écrire sous la forme :

$$C_n = A_1 [n] + A_2 [n], \quad (6.1)$$

où $A_1 [n] = (1 - \theta) p_{L|L}^2 a_1 q_1^{n-1}$ et $A_2 [n] = (1 - \theta) p_{L|L}^2 a_2 q_2^{n-1}$. D'après la formule (6.1) la distribution en taille d'amas vérifie une somme de deux lois de puissance. La figure 6.2 montre qu'à l'exception des petites tailles, à $T = 500$ K et pour $\Delta\mu = 1,67\tau$, la contribution de $A_2 [n]$ peut être négligée quel que soit le taux de recouvrement. La contribution $\frac{A_2 [n]}{C_n}$ de $A_2 [n]$ sur C_n est indépendante du taux de recouvrement car elle provient de l'expression de $Z_n^{\mathcal{P}}$ (1.25). Elle est d'environ 29% pour les monomères (*i.e.* $\frac{A_2 [n=1]}{C_1} \approx 0,29$) alors qu'elle est d'environ 10% pour $n = 2$ et 1% pour $n = 4$.

La distribution en taille des amas étant proche d'une loi de puissance, la formule (5.4) peut être utilisée pour l'estimer à partir de θ et C_T . La figure 6.2 confirme ce résultat pour $\Delta\mu = 1,67\tau$ et pour deux valeurs du taux de recouvrement.²

enrichissement des nanofils courts en A relativement aux nanofils longs.

²Aux faibles taux de recouvrement, du fait que les nanofils courts contribuent principalement à C_T et θ , l'estimation de C_n est relativement précise pour les petites tailles mais moins pour les tailles importantes. Aux forts taux de recouvrement, la contribution des nanofils courts sur θ et C_T étant faible, l'estimation est précise pour les nanofils longs et moins pour les monomères.

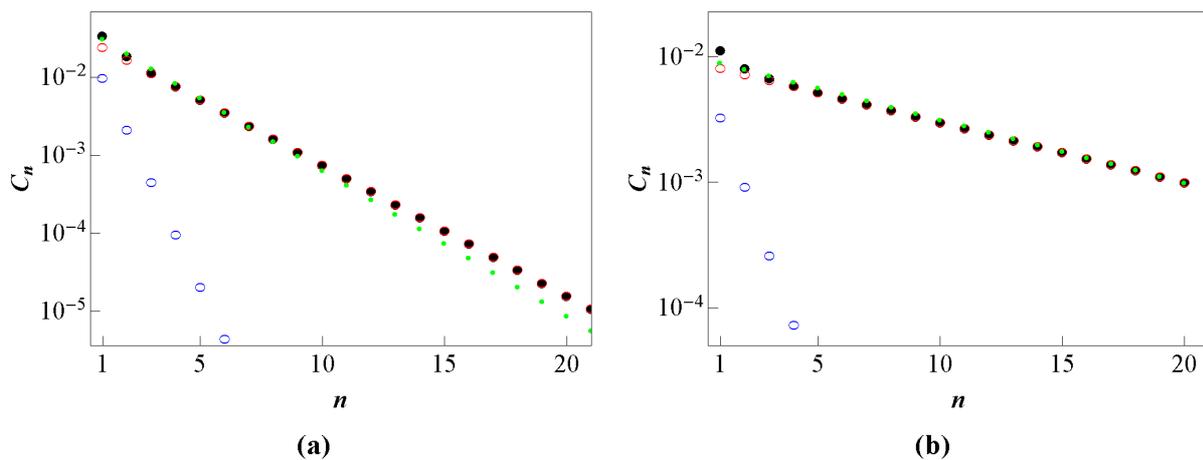


FIG. 6.2: Evolution de la densité C_n de nanofils en fonction de leur taille n à $\theta = 0,25$ (a) et $\theta = 0,75$ (b). Résolution exacte (point noir), $A_1[n]$ (cercle rouge) et $A_2[n]$ (cercle bleu), C_n estimé à l'aide de (5.4) (point vert). $T = 500$ K, $\Delta\mu = 1,67\tau$.

Dans l'annexe L, nous montrons que le mode A_2 de la distribution en taille peut être négligé quel que soit $\Delta\mu$ sauf pour les très petites tailles. En effet nous montrons que $\frac{a_1}{a_2} \geq \frac{1+e^{\beta V}}{1-e^{\beta V}} \approx 3$ et que $\frac{a_1}{a_2} > 1,5$ pour le système étudié ce qui veut dire que non seulement la contribution de A_2 est moins importante que celle de A_1 pour les monomères mais qu'elle s'atténue bien plus rapidement avec une augmentation de n .

6.1.3 Fragmentation

La connaissance de θ et C_T est suffisante pour avoir une caractérisation précise de la distribution en taille des nanofils. La figure 6.3a montre que la fragmentation du co-dépôt présente des caractéristiques similaires au cas $V = 0$. La fragmentation est plus forte pour V négatif que pour V nul (Fig. 6.3b) quels que soit les taux de recouvrement partiels car la valeur de V_{AB} est plus forte pour $V < 0$ que pour $V = 0$, le co-dépôt est donc moins cohésif. L'augmentation de la fragmentation est maximale (Fig. 6.3b) :

- pour des concentrations proches de $1/2$ car les liaisons AB sont alors nombreuses et elles sont défavorables ;
- pour des taux de recouvrement intermédiaires $0,3 < \theta < 0,8$ car la fragmentation est la plus forte.

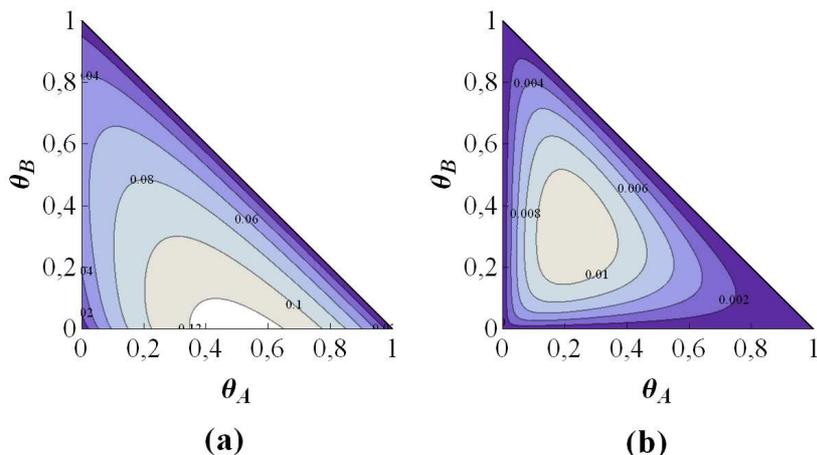


FIG. 6.3: Lignes de niveau de la fragmentation C_T d'un co-dépôt ($V < 0$) (a) et de la différence de fragmentation $C_T[V < 0] - C_T[V = 0]$ (b) dans le plan (θ_A, θ_B) . (a) Plus le co-dépôt est fragmenté plus la couleur est claire. (b) Plus la différence de fragmentation est positive plus la couleur est claire. $T = 500$ K.

Notons que l'augmentation relative de C_T peut être supérieure à 10% (*i.e.* $\frac{C_T[V < 0] - C_T[V = 0]}{C_T[V = 0]} > 0,1$).

Dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale, le fait que la densité de monomère s'écarte de la loi de puissance vérifiée par la distribution en taille d'amas pour $n \geq 2$ induit une asymétrie de la courbe $C_T[\theta]$. Pour un alliage à préférence homoatomique, la distribution en taille reste proche d'une loi de puissance mais il y a un léger écart pour les petites tailles (et pas seulement pour les monomères). On peut se demander quelle est l'influence de cet écart sur la courbe $C_T[\theta]$? La figure 6.4 présente l'évolution de la fragmentation du co-dépôt avec θ pour $\Delta\mu = 1,67\tau$. La fragmentation est bien supérieure au cas $V = 0$ et reste comprise entre celle d'un mono-dépôt de A et celle d'un mono-dépôt de B . Pour $V < 0$, la fragmentation du co-dépôt est supérieure à la moyenne des fragmentations des mono-dépôts pondérées par la concentration de la phase atomique et la formule (5.1) n'est plus valide.

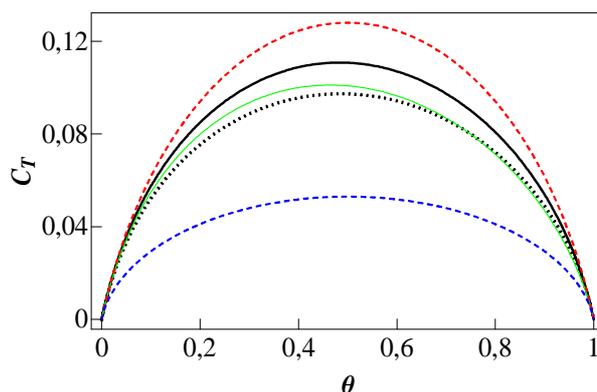


FIG. 6.4: Evolution de la fragmentation C_T avec le taux de recouvrement θ à $\Delta\mu = 1,67\tau$. $V < 0$: Calcul exact (trait continu noir), approché à l'aide de la formule (5.1) (trait continu vert). $V = 0$ (pointillé). Mono-dépôt de A (tireté rouge) et mono-dépôt de B (tireté bleu). $T = 500$ K.

La courbe $C_T[\theta]$ reste asymétrique. La figure 6.5 montre l'évolution de la position du maximum de la courbe $C_T[\theta]$ en fonction de $\Delta\mu$. L'asymétrie est plus importante que pour $V = 0$. Elle reste relativement faible, et est maximale en $\Delta\mu = \tau$ valeur pour laquelle le contraste chimique est maximal : l'asymétrie est liée à la variation de la composition de la phase atomique au cours du co-dépôt.

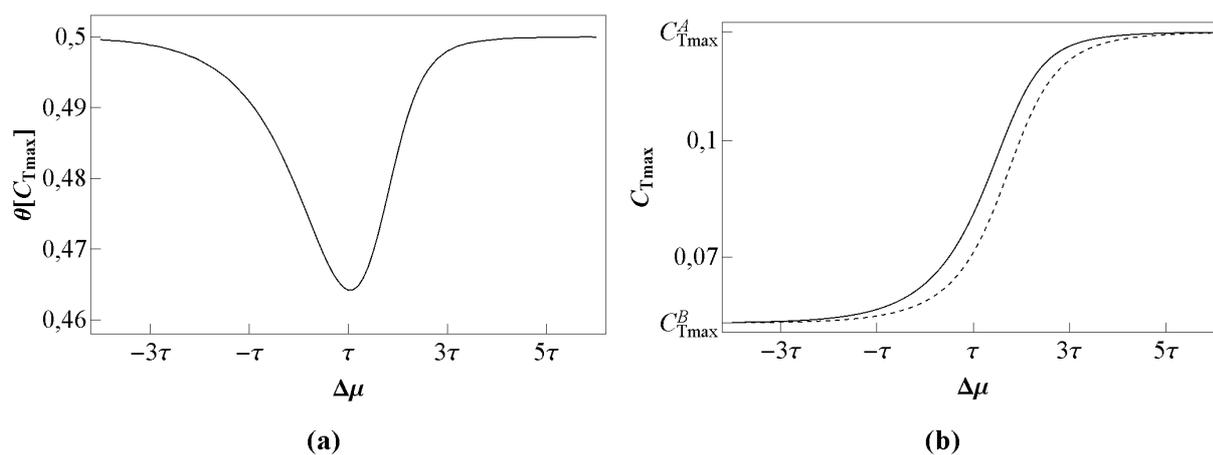


FIG. 6.5: Evolution en fonction de $\Delta\mu$ du taux de recouvrement correspondant à $C_{T_{\max}}$ (a) et de $C_{T_{\max}}$ (b). $C_{T_{\max}}$ est le maximum de la courbe $C_T[\theta]$. (b) Résolution exacte (trait continu), formule approchée (5.1) (tireté). $T = 500$ K.

6.1.4 Composition de la phase atomique

L'influence de l'effet d'alliage sur les taux de recouvrement partiels (θ_A, θ_B) peut être interprétée à partir de l'influence de V sur la concentration nominale des nanofils et sur la distribution en taille des nanofils.

La figure 6.6 représente les trajectoires parcourues dans le plan (θ_A, θ_B) . La concentration nominale et la répartition chimique des atomes au sein d'un nanofil de taille donnée est indépendante de la position sur une trajectoire donnée puisque $\Delta\mu = cst$. Rappelons que la convexité des trajectoires parcourues dans le plan (θ_A, θ_B) s'explique par le contraste de $c_{mono} - c_\infty$ (les nanofils courts sont plus riches en l'espèce ségrégante que les nanofils longs) ; lorsque le taux de recouvrement augmente, la taille moyenne des nanofils augmente ce qui entraîne une diminution de la concentration de la phase atomique.

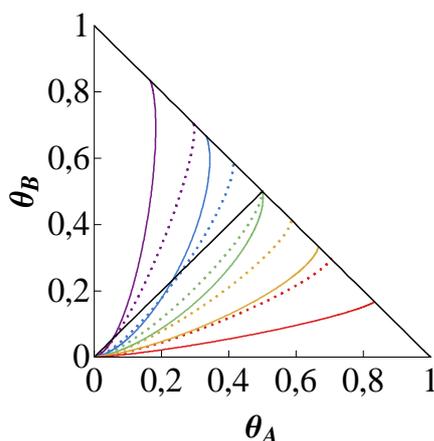


FIG. 6.6: Trajectoires d'un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$ dans le plan (θ_A, θ_B) . $\Delta\mu = 1,19\tau$ (violet), $\Delta\mu = 1,67\tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 2,33\tau$ (orange), $\Delta\mu = 2,81\tau$ (rouge). $T = 500$ K.

L'effet d'alliage qui a une influence limitée sur la distribution en taille des nanofils, influence les trajectoires des co-dépôts principalement par l'intermédiaire du contraste de composition chimique entre les petits et les grands nanofils. En conséquence, pour les faibles valeurs de $\Delta\mu$, comme le contraste chimique $c_{mono} - c_\infty$ est plus important pour le système à $V < 0$ que pour le système $V = 0$, les trajectoires sont plus convexes pour l'alliage à préférence homoatomique. A l'inverse, pour les fortes valeurs de $\Delta\mu$, la convexité est moins forte. Ainsi pour obtenir une concentration de la phase atomique proche de 0,5, il devient

essentiel de paramétrer $\Delta\mu$ en fonction du taux de recouvrement voulu.

La figure 6.6 permet de relier les taux de recouvrement partiels à la différence de potentiel chimique et au taux de recouvrement. Pour relier les potentiels chimiques aux taux de recouvrement partiels, il est nécessaire de connaître en plus l'isotherme $\theta[\mu_B]$. Nous allons donc étudier cette isotherme dans le cas $\Delta\mu = 1,67\tau$ (courbe bleue) qui permet d'observer une variation importante de la concentration de la phase au cours du co-dépôt.

La figure 6.7 compare l'isotherme $\theta[\mu_B]$ du co-dépôt avec celle du co-dépôt dans le cas $V = 0$ et avec celles des mono-dépôts. L'augmentation de V_{AB} joue sur l'effet synergétique de deux manières :

- elle diminue l'entraînement entre les espèces A et B ,
- elle augmente la fragmentation, ce qui conduit à l'augmentation de D_n et la gêne stérique est amplifiée.

En conséquence, quel que soit μ_B , le taux de recouvrement d'un co-dépôt pour un alliage à préférence homoatomique est plus faible que celui obtenu pour un alliage formant une solution solide idéale. Aux faibles valeurs de μ_B , les isothermes du co-dépôt sont proches de l'isotherme du mono-dépôt de A car la concentration des nanofils de petite taille est proche de 1. Aux fortes valeurs de μ_B , la gêne stérique a une conséquence frappante puisque le taux de recouvrement du co-dépôt est inférieur au taux de recouvrement du mono-dépôt de B .

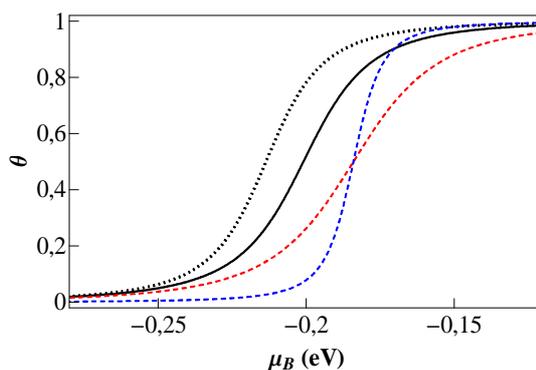


FIG. 6.7: Evolution en fonction du potentiel chimique μ_B du taux de recouvrement θ (noir), et des taux de recouvrements des deux mono-dépôts $\theta_{A,p}$ (rouge tireté) et $\theta_{B,p}$ (bleu tireté). $V_{AB} = -138$ meV (pointillé), $V_{AB} = -108$ meV (trait épais). $T = 500$ K.

A haute température, une augmentation de V_{AB} entraîne une augmentation (resp. diminution) du contraste entre la concentration des monomères et celle d'un co-dépôt complet si $\Delta\mu < 2\tau$ (resp. $\Delta\mu > 2\tau$). La courbure des trajectoires des dépôts dans le plan (θ_A, θ_B) est alors plus (resp. moins) importante.

La ségrégation n'induit pas une modification importante de la distribution en taille des nanofils qui vérifie en première approximation une loi de puissance. Seules les densités des monomères et des nanofils de très petite taille sont sensiblement supérieures aux résultats prédits par cette approximation. La relation 5.4 décrit assez correctement la distribution en taille des nanofils à partir de (θ, C_T) . L'asymétrie de la courbe $C_T[\theta]$ est légèrement plus importante pour l'alliage à préférence homoatomique. La fragmentation du co-dépôt augmente avec V_{AB} . Cet effet est d'autant plus important que la concentration de la phase atomique du co-dépôt est proche de 0,5. Une augmentation de V_{AB} conduit également à une diminution de l'effet d'entraînement et à une augmentation de la gêne stérique. Ainsi, aux fortes valeurs de μ_B , le taux de recouvrement du co-dépôt est plus faible que le taux de recouvrement du mono-dépôt de l'espèce la plus cohésive.

6.2 Basse température : vers l'observation de la bimodalité

Nous avons montré qu'à basse température, la DEC d'un ensemble de nanofils de même longueur n peut être bimodale (§ 3.2). Ainsi, pour une valeur de $\Delta\mu$ et une température bien choisies, l'ensemble des nanofils de longueur n présents au sein d'un co-dépôt sera constitué principalement d'un mélange de nanofils purs A et de nanofils cœur coquille ou Janus de faible concentration nominale. Ces nanofils étant en équilibre avec d'autres nanofils de longueurs différentes, il est alors essentiel de répondre aux questions suivantes :

- est-ce que des nanofils de tailles différentes auront un comportement similaire et présenteront un caractère bimodal? Nous pouvons répondre partiellement à cette question puisque nous avons montré que la bimodalité disparaît pour les très grands nanofils. Ainsi la bimodalité ne peut être observée que pour une gamme de longueur

qui reste à déterminer plus précisément.

- quelle est l'importance statistique de la population d'amas présentant un caractère bimodal? Il est possible que cette population soit très minoritaire et que le phénomène de bimodalité soit très marginal. La détermination de la densité C_{bi} de nanofils appartenant à cette population devrait permettre de répondre à cette question. Nous étudierons également l'influence des paramètres énergétiques sur cette densité.

6.2.1 Etats de base

L'étude des états de base fournit des informations précieuses sur la microstructure d'équilibre à basse température. A $T = 0$ K la bimodalité est très marquée pour un nanofil de longueur n lorsque la concentration nominale du nanofil est comprise entre $2/n$ et 1. Seules deux configurations sont alors accessibles, et la bimodalité est en quelque sorte poussée à l'extrême.

Nous avons montré qu'à l'état de base, la valeur de $\Delta\mu$ pour laquelle il y a bimodalité dépend de la taille du nanofil (Fig. 3.12). $\Delta\mu$ étant une grandeur intensive, tous les nanofils à l'équilibre ont les mêmes potentiels chimiques et il y a au maximum une taille de nanofil pour laquelle la DEC est bimodale. Pour déterminer si ces amas sont nombreux nous étudions la fragmentation du co-dépôt. Rappelons qu'à $T = 0$ K, une chaîne infinie présente une transition de phase [33, 91]. Or en présence d'une transition de phase, des états inaccessibles dans l'ensemble GC sont accessibles dans l'ensemble canonique, il est donc nécessaire d'étudier séparément les deux ensembles statistiques.

Dans l'annexe M, nous démontrons que dans l'ensemble p-GC, à l'état de base, le co-dépôt est nécessairement pur en un élément (A , B ou L) selon le tableau suivant :

	$\mu_A - V_{AA} < 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 0$	$\mu_A - V_{AA} > 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0$	
$\mu_B - V_{BB} < 0$ $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 0$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 1$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 1$	
$\mu_B - V_{BB} > 0$ $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 1$	$\mu_B - V_{BB} > \mu_A - V_{AA}$ $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 1$	$\mu_B - V_{BB} < \mu_A - V_{AA}$ $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 1$

TAB 6.1 : Etats de base du co-dépôt.

Dans l'ensemble canonique, la chaîne n'est pas pure en un élément car les taux de recouvrement sont imposés. Pour minimiser l'énergie interne, les atomes sont regroupés en un seul amas atomique de longueur infinie. Cet amas a une configuration cœur coquille si $|V| < \tau$ et à une configuration de type Janus si $|V| > \tau$.

Ainsi, à l'état de base, quel que soit l'ensemble statistique considéré, il n'y a pas de bimodalité dans un co-dépôt sur une chaîne infinie car il n'y a alors qu'un seul amas atomique de longueur infinie.

Cette étude de l'état de base met en évidence la difficulté pour observer dans un co-dépôt la coexistence de nanofils de même taille avec des compositions chimiques différentes. A l'échelle d'un ensemble d'amas de taille donnée, plus la température est faible, plus la bimodalité est marquée (pour une valeur de $\Delta\mu$ bien choisie). Mais à l'échelle d'un co-dépôt, plus la température est faible plus la fragmentation est faible et moins il y a d'amas.

6.2.2 Basse température

Avant d'étudier la bimodalité, nous allons présenter les principales caractéristiques de la microstructure d'équilibre du co-dépôt à basse température. La figure 6.8a montre que les isothermes de composition des amas sont beaucoup plus raides à 150 K qu'à 500 K. Cela accentue encore la différence de composition entre les petits et les grands amas. La baisse de la température entraîne également une forte diminution de la fragmentation du co-dépôt (Fig. 6.8b) puisque la fragmentation maximale passe d'une valeur proche de 0,14 pour $T = 500$ K à environ 0,035 pour $T = 150$ K. La variation de concentration de la phase atomique d'un co-dépôt est donc plus forte à $T = 150$ K (Fig. 6.8c). Plus précisément, aux faibles taux de recouvrement, la concentration de la phase atomique est plus importante à basse température car le contraste chimique $c_{mono} - c_{\infty}$ est plus important. La diminution de la concentration de la phase atomique lorsque le taux de recouvrement augmente est plus forte à basse température car la fragmentation est faible et rapidement il y a principalement des grands amas.

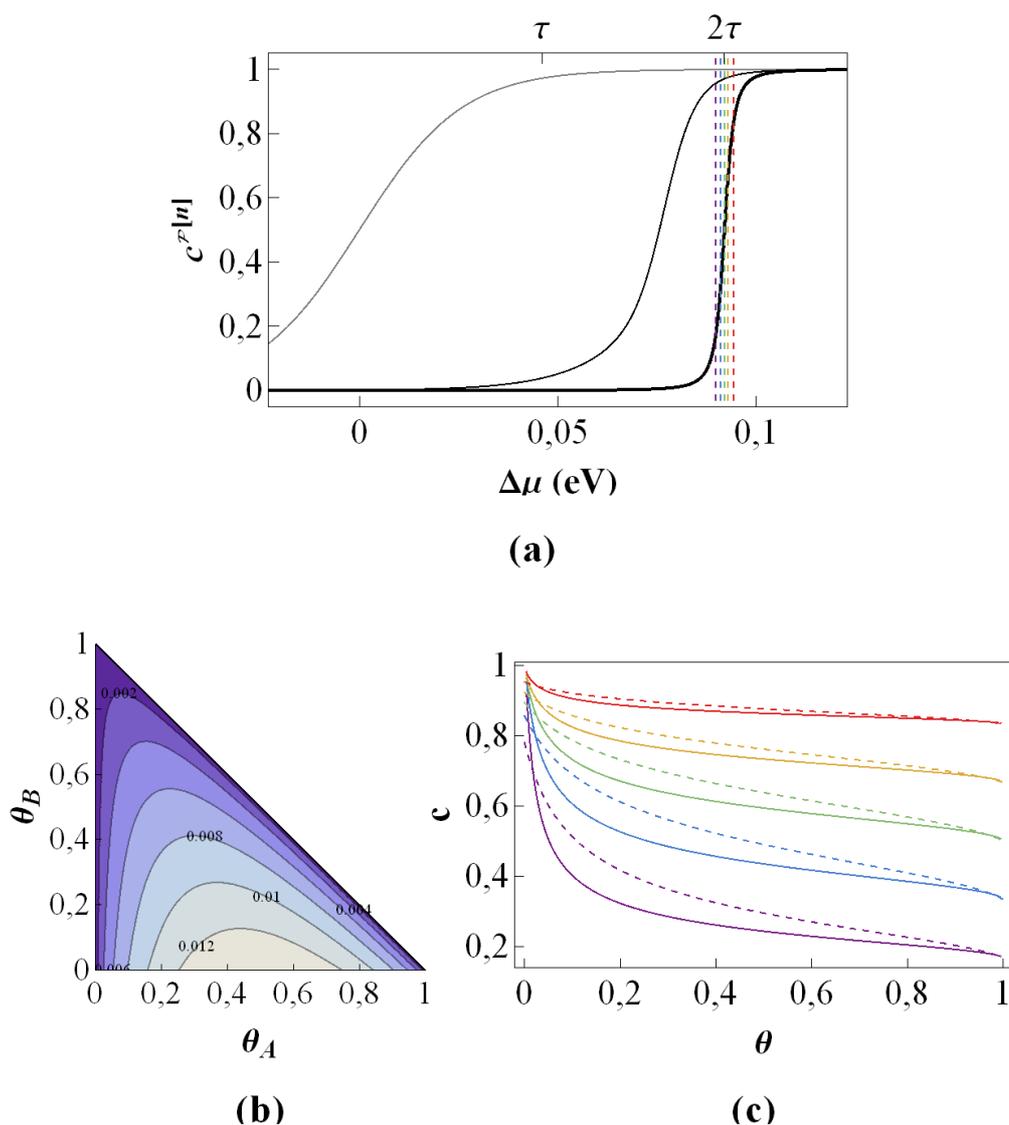


FIG. 6.8: Evolution avec $\Delta\mu$ de la concentration nominale $c^{\mathcal{P}[n,\Delta\mu]}$ des nanofils de longueur n à $T = 150$ K (a). Lignes de niveau de la fragmentation C_T d'un co-dépôt dans le plan (θ_A, θ_B) à $T = 150$ K (b). Evolution avec le taux de recouvrement de la concentration de la phase atomique du co-dépôt (c). (a) $n = 1$ (gris), $n = 5$ (noir fin), $n \rightarrow +\infty$ (noir épais). Les lignes tiretées verticales permettent de repérer les valeurs de $\Delta\mu$ correspondant à des valeurs de concentration c_∞ données. (b) Plus le co-dépôt est fragmenté plus la couleur est claire. (c) $T = 500$ K (tireté), $T = 150$ K (continu). $c_\infty = 1/6$ (violet), $c_\infty = 1/3$ (bleu), $c_\infty = 1/2$ (vert), $c_\infty = 2/3$ (orange), $c_\infty = 5/6$ (rouge).

6.2.3 Tailles présentant un caractère bimodal

Comme nous l'avons déjà noté, dans un mode de déposition à $\Delta\mu$ constant, la concentration nominale et la répartition chimique au sein des nanofils ne dépendent pas du taux de recouvrement. Nous étudions en détail le cas $\Delta\mu = 1,95\tau$ pour lequel $c_\infty = 1/6$. Nous souhaitons déterminer les tailles de nanofils pour lesquelles la DEC est bimodale. Nous considérons qu'une DEC est bimodale s'il y a deux maximums et si chacun des deux modes représente au moins 10% des configurations. La figure 6.9 présente les distributions en concentration pour différentes tailles de nanofils. Nous voyons que la DEC pour des nanofils de 30 atomes présente bien deux maximums mais le mode pur A est négligeable. Le mode de basse concentration est un mélange de configurations cœur coquille, Janus et de configurations dégénérées (Fig. 6.9a). Pour des amas plus petits (Fig. 6.9b et c), il y a bien bimodalité. Plus la taille considérée est petite, plus le poids statistique des configurations dégénérées est faible. Le poids statistique de la configuration pure A augmente lorsque n diminue. Pour les chaînes très courtes (Fig. 6.9d), la concentration moyenne est proche de 1, la DEC ne présente plus deux maximums et il n'y a plus de bimodalité.

Ainsi la gamme de taille où la DEC présente un caractère bimodal est relativement restreinte ($10 \leq n \leq 19$) car la concentration nominale des nanofils dépend de n , les chaînes courtes sont riches en A alors que les chaînes longues sont riches en B .³

6.2.4 Importance de la bimodalité à l'échelle du co-dépôt

On peut se demander si la population de nanofils dont la longueur est comprise entre 10 et 19 est suffisamment importante pour pouvoir être observée ? Pour répondre à cette question nous calculons la densité d'amas dont la DEC est bimodale $C_{bi} = \sum_{n=10}^{19} C_n$, et le taux de recouvrement $\theta_{bi} = \sum_{n=10}^{19} nC_n$ occupé par cette population.

La figure 6.10 présente les courbes $C_{bi}[\theta]$ et $\theta_{bi}[\theta]$. La population bimodale est assez peu représentée puisque la valeur maximale de C_{bi} est inférieure à 10^{-3} , mais elle n'est néanmoins

³Dans l'annexe G nous montrons que pour un système ayant une faible valeur de τ , la variation de la concentration nominale des nanofils avec la taille est beaucoup plus faible. Il est ainsi possible d'avoir une gamme de taille bimodale beaucoup plus grande.

pas négligeable. En $\theta = 0,2$, près d'un site sur 100 de la chaîne est occupé par un nanofil appartenant à cette population qui contient alors 5% des atomes du co-dépôt.

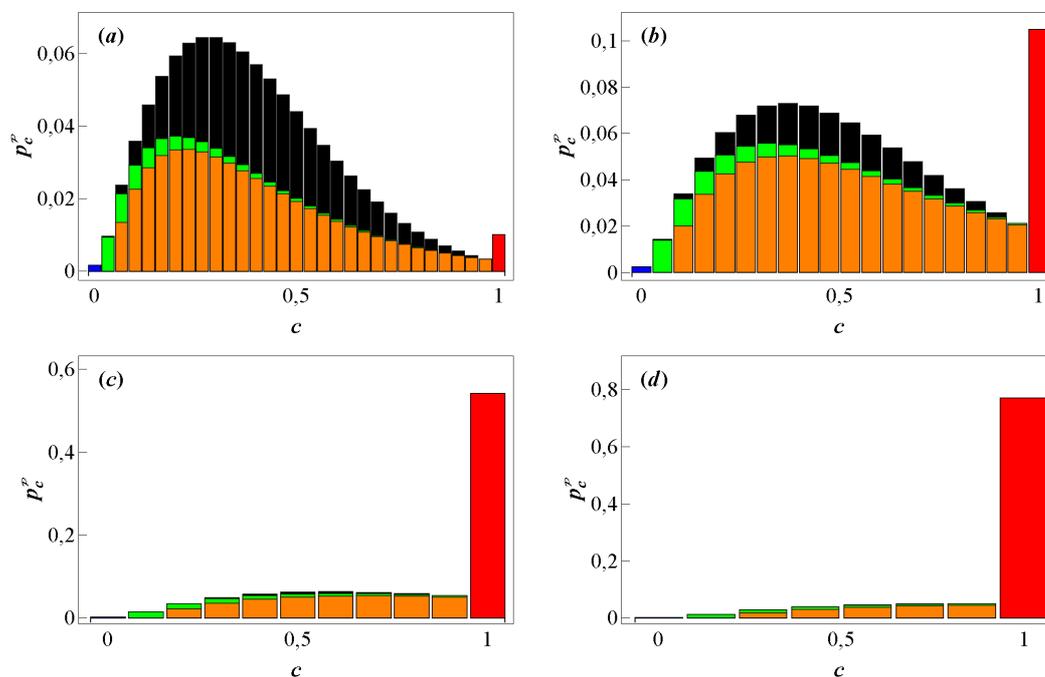


FIG. 6.9: DEC à $\Delta\mu = 1,95\tau$ (soit $c_\infty = 1/6$) pour $n = 30$ (a), $n = 19$ (b), $n = 10$ (c) et $n = 7$ (d). Configuration pure A (rouge), configuration pure B (bleu), configuration cœur coquille (orange), configuration janus (vert), autre (noir). $T = 150$ K

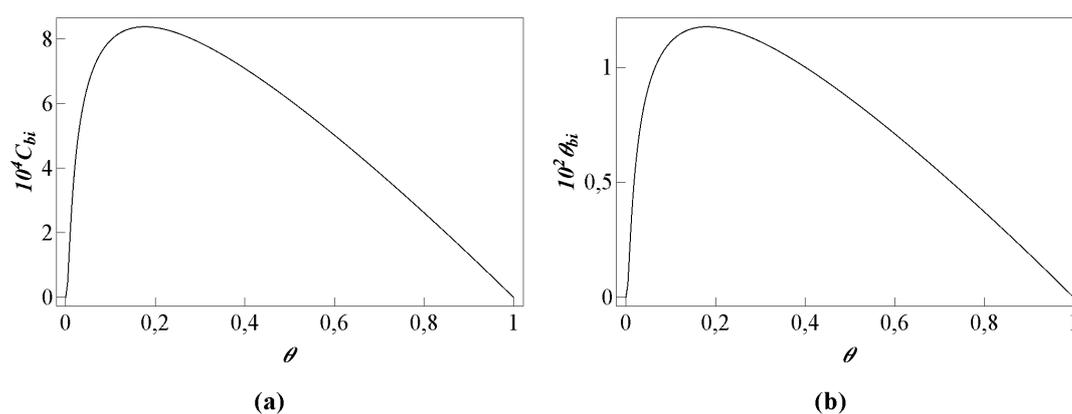


FIG. 6.10: Evolution de $C_{bi} = \sum_{n=10}^{19} C_n$ (a) et de $\theta_{bi} = \sum_{n=10}^{19} nC_n$ (b) en fonction du taux de recouvrement θ . $T = 150$ K, $\Delta\mu = 1,95\tau$.

A faible température la cohésion atomique est très forte et il y a alors relativement peu d'amas de petite taille présentant un caractère bimodal.

6.2.5 Influence de T et de $\Delta\mu$

Notons que nous avons considéré jusqu'à présent des valeurs de T et de $\Delta\mu$ données. Une modification de ces paramètres entraîne une modification à la fois de la gamme de taille bimodale et de la fragmentation du co-dépôt et donc de la possibilité d'observer des configurations bimodales. Une étude détaillée de l'influence de ces paramètres n'a pas été réalisée dans le cadre de cette thèse, mais tous les outils nécessaires pour le faire ont été développés. Le diagramme de bimodalité (§ 3.2.6) permet de déterminer la gamme de taille bimodale quelle que soient les valeurs de T et de $\Delta\mu$. Le calcul de la distribution en taille permet ensuite de déterminer la densité de population bimodale.

Nous pouvons dégager les tendances suivantes :

- à haute température, il n'y a pas de bimodalité. A l'état de base, la bimodalité se restreint à une seule taille d'amas. Il y a donc nécessairement une température intermédiaire pour laquelle la gamme de taille bimodale sera la plus large possible. A basse température, la fragmentation du co-dépôt est faible ce qui limite la densité de population bimodale.
- une augmentation de $\Delta\mu$ entraîne une augmentation de la concentration nominale des nanofils. Les petits nanofils riches en A , s'enrichissent encore et deviennent quasiment purs A . Les grands nanofils pauvres en A , s'enrichissent et leur concentration se rapproche de 0,5. Or la bimodalité est marquée pour des concentrations proches de 0,5. Une augmentation de $\Delta\mu$ entraîne donc un décalage vers les grandes tailles de la gamme de taille bimodale ;

Dans le co-dépôt le principal phénomène qui limite la densité de population bimodale est la cohésion atomique. On étudie donc dans le paragraphe suivant l'influence du paramètre énergétique K qui gouverne la cohésion atomique.

6.3 Influence de K sur l'importance de la bimodalité

Nous considérons plusieurs systèmes ayant les mêmes valeurs de V et τ que précédemment mais avec des cohésions atomiques différentes. V et τ étant constants, la composition et la répartition chimique des atomes dans un amas de taille donnée sont indépendantes du système considéré et dépendent uniquement de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$.

Nous considérons les systèmes suivants :

- $K_1 = -308$ meV, $V_{AA} = -277$ meV, $V_{BB} = -369$ meV, $V_{AB} = -293$ meV. Ces paramètres permettent de simuler un co-dépôt d'argent (espèce A) et de cuivre (espèce B) [92, 40].
- $K_2 = -123$ meV, $V_{AA} = -92$ meV, $V_{BB} = -184$ meV, $V_{AB} = -108$ meV (valeurs du système étudié jusqu'à présent).
- $K_3 = -31$ meV, $V_{AA} = -0$ meV, $V_{BB} = -92$ meV, $V_{AB} = -16$ meV. Ces paramètres permettent de minimiser la cohésion atomique sans avoir d'interactions atomiques repulsives.

Nous nous plaçons à $T = 150$ K. La figure 6.11 présente les lignes de niveau de la densité totale d'amas dans le plan (θ_A, θ_B) pour le système le plus cohésif et pour le système le moins cohésif. Plus un système est cohésif, moins il y a de nanofils, et plus la taille moyenne des nanofils présents sera grande. A cette température, il y a plus de 4 ordres de grandeur de différence entre les densités totale d'amas des deux systèmes.

Pour un système à forte cohésion, même pour des très faibles valeurs de θ , la taille moyenne des nanofils déposés est grande et la concentration de la phase atomique du co-dépôt est proche de la composition d'une chaîne infinie car la composition des nanofils longs est proche de la composition d'une chaîne entièrement recouverte ($\theta = 1$). La concentration de la phase atomique d'un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$ varie très peu avec le taux de recouvrement (sauf pour les très très faibles valeurs de θ) et la trajectoire du co-dépôt dans le plan (θ_A, θ_B) est quasiment linéaire (Fig. 6.12). Moins un système est cohésif, moins il y a de nanofils longs, et plus la composition de la phase atomique pour un taux de recouvrement donné sera éloignée de celle du co-dépôt à $\theta = 1$. En conséquence, moins un système est cohésif, plus le co-dépôt suit une trajectoire convexe (Fig. 6.12).

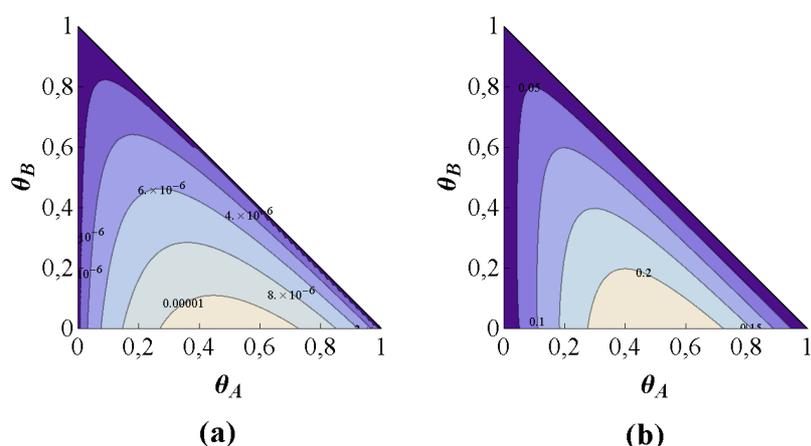


FIG. 6.11: Lignes de niveau de la fragmentation C_T d'un co-dépôt dans le plan (θ_A, θ_B) pour le système le plus cohésif ($K_1 = -308$ meV) (a) et le système le moins cohésif ($K_3 = -31$ meV) (b). Plus le co-dépôt est fragmenté plus la couleur est claire.

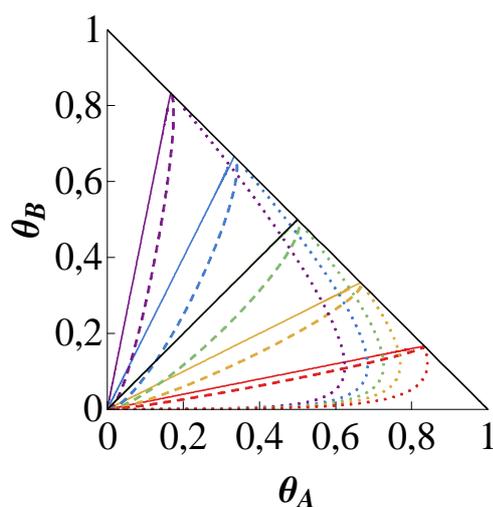


FIG. 6.12: Trajectoires d'un co-dépôt à $\Delta\mu = cst$ dans le plan (θ_A, θ_B) . $\Delta\mu = 1,95\tau$ (violet), $\Delta\mu = 1,98\tau$ (bleu), $\Delta\mu = 2\tau$ (vert), $\Delta\mu = 2,02\tau$ (orange), $\Delta\mu = 2,05\tau$ (rouge). Système le plus cohésif ($K_1 = -308$ meV) (continu), système intermédiaire ($K_2 = -123$ meV) (tireté), système le moins cohésif ($K_3 = -31$ meV) (pointillé). $T = 150$ K.

La figure 6.13 présente l'évolution avec K de la valeur maximale de la densité de population bimodale (Fig. 6.13a) et du taux de recouvrement correspondant (Fig. 6.13b) pour

$\Delta\mu = 1,95\tau$ et à $T = 150$ K.⁴ Moins un système est cohésif, plus la densité maximale d'amas bimodaux est importante et plus cette densité maximale est obtenue pour des forts taux de recouvrement. La limite asymptotique aux fortes cohésivités vaut : $C_{bi}^{\max} = cst \times e^{\beta K}$, ce qui montre que la densité d'amas bimodaux dépend fortement du paramètre K . Ainsi, à $T = 150$ K, pour le système $CuAg$ pour lequel $K = K_1 = -308$ meV, la densité maximale d'amas de taille présentant un caractère bimodal est inférieure à 10^{-8} ce qui est négligeable.

La bimodalité peut s'observer pour un co-dépôt seulement pour des alliages ayant une faible cohésivité (*i.e.* K proche de 0).

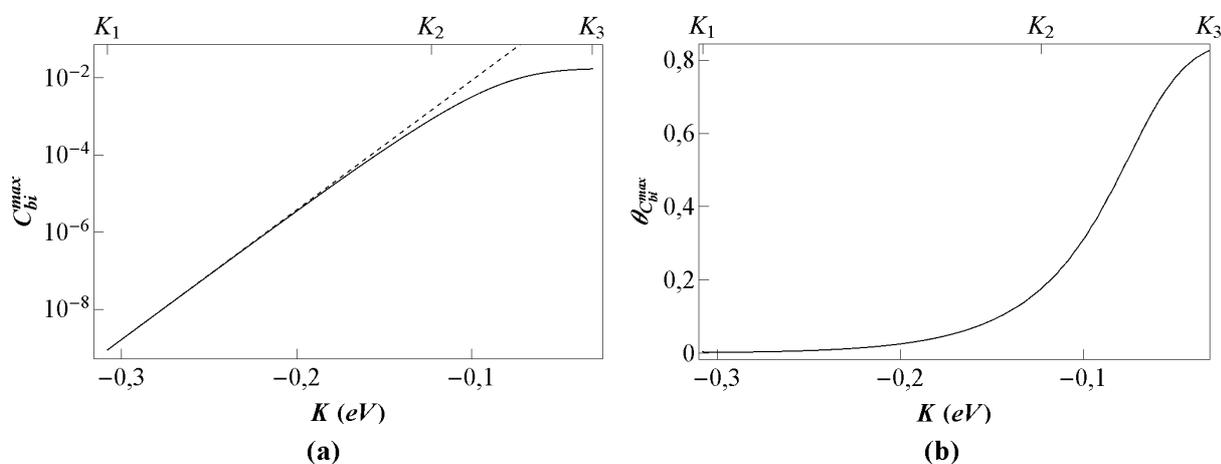


FIG. 6.13: Evolution avec K de la valeur maximale de la densité de population bimodale $C_{bi}^{\max} = \sum_{n=10}^{19} C_n$ (a) et du taux de recouvrement correspondant $\theta [C_{bi}^{\max}]$ (b) à $\Delta\mu = 1,95\tau$. $T = 150$ K.

6.4 A la recherche de la bimodalité

La section 6.3 nous a permis de montrer que dans le cas d'un alliage Cuivre Argent, le phénomène de bimodalité sera très difficile à observer à l'équilibre dans un co-dépôt car il y a alors trop peu d'amas de petite taille. Dans cette section, nous nous proposons de donner les grandes tendances concernant l'influence des différents paramètres τ , $|V|$, $|K|$ et

⁴Rappelons que pour ces valeurs de τ , V et $\Delta\mu$, la DEC présente un caractère bimodal pour $10 \leq n \leq 19$ (Fig. 6.9).

T sur le phénomène de bimodalité. Nous montrons que cette influence dépend de l'échelle d'observation.

Les diagrammes de bimodalité définissent en fonction de la température et de la concentration nominale s'il y a bimodalité ou non pour des amas de taille n et caractérisent donc ce phénomène à l'échelle d'un ensemble d'amas de même taille n . La colonne "bimodalité pour un ensemble d'amas de taille n " du tableau 6.2. traduit l'influence des paramètres sur ces diagrammes. Une augmentation de τ conduit à une légère diminution de la température limite de bimodalité pour les petits nanofils (§3.2.7) et favorise donc la bimodalité. Nous avons également montré que V est le paramètre moteur de la bimodalité, ainsi, plus V est négatif, plus ce phénomène est marqué. Une diminution de la température se traduit quand à elle par une augmentation des effets de τ et V et favorise donc la bimodalité pour une concentration donnée. Notons enfin que le paramètre K n'a aucune influence sur le phénomène de bimodalité à l'échelle d'un ensemble d'amas de même taille.

La température limite de bimodalité diminue avec une augmentation de n (§3.2.8) et lorsqu'il y a coexistence d'amas de différentes longueurs, la bimodalité ne peut être observée que pour les amas de petite taille. De plus, la ségrégation induit un enrichissement des petits nanofils en l'espèce la moins cohésive de sorte que la concentration des petites chaînes peut être trop importante et se situer à l'extérieur de la zone de bimodalité du diagramme. Seuls des nanofils de tailles intermédiaires présentent une coexistence entre des configurations de forte et de faible concentrations. Une augmentation de τ amplifie la différence de concentration entre les petits et les grands amas et diminue la gamme de taille présentant un caractère bimodal.

Enfin, à l'échelle du co-dépôt, il est essentiel de savoir s'il y a beaucoup d'amas de taille bimodale. Nous avons montré que dans le cas d'un alliage Cuivre Argent, il y a très peu d'amas de taille intermédiaire aux températures pour lesquelles le phénomène de bimodalité est observable pour ses amas. Plus un alliage a une valeur de $|K|$ grande ou plus la température est faible, moins il y a de petits amas.

Une diminution de la température favorise la bimodalité pour un amas de taille n , mais diminue la densité de ces amas dans le co-dépôt. Une étude précise doit être réalisée pour déterminer pour un alliage donné la température optimale pour l'observation de la bimodalité

dans un co-dépôt.

	bimodalité pour un ensemble d'amas de taille n	gamme de taille présentant un caractère bimodal	densité d'amas de petite taille
$\nearrow \tau$	\nearrow pour les petits amas	$\nearrow \nearrow$ variation de c_n avec n \implies $\searrow \searrow$ gamme de n bimodale	effet faible qui dépend de (θ_A, θ_B)
$\nearrow V $	$\nearrow \nearrow \nearrow$ paramètre moteur	pas étudié ici	effet faible qui dépend de (θ_A, θ_B)
$\nearrow K $	aucun effet	aucun effet	$\searrow \searrow \searrow C_{bi}$
$\nearrow T$	$\searrow \searrow \searrow$ effets τ et V \implies $\searrow \searrow \searrow$ bimodalité	$\searrow \searrow \searrow$ effets τ et V	$\nearrow \nearrow \nearrow C_n$ petits amas

TAB. 6.2 : Synthèse de l'influence des paramètres sur la bimodalité.

6.5 Conclusion

L'ensemble des chapitres précédents nous ont permis d'isoler les aspects liés à la ségrégation à l'échelle d'un nanofil, d'un ensemble de nanofils et d'un co-dépôt. Dans ce chapitre, nous avons montré qu'à haute température le phénomène de ségrégation n'a qu'une incidence relativement faible sur la distribution en taille des amas même lorsque l'alliage est à préférence homoatomique. La distribution en taille peut alors être estimée précisément à partir de la fragmentation C_T et du taux de recouvrement θ et le comportement du co-dépôt est similaire au cas d'un alliage formant une solution solide.

A basse température, nous avons montré qu'à l'échelle d'un ensemble de nanofils de même taille n les corrélations chimiques entre les sites induites par l'effet d'alliage permettent la coexistence de configurations très différentes si n est suffisamment petit et pour des concentrations nominales relativement proche de 0,5. Dans un co-dépôt où tous les nanofils indépendamment de leur taille sont soumis au même $\Delta\mu$, la bimodalité pour des nanofils de

taille donnée devient difficile à observer pour deux raisons :

- à basse température, la cohésivité atomique est particulièrement renforcée et il y a très peu de nanofils courts,
- les nanofils étant en équilibre les uns avec les autres, leur concentration dépend de leur taille de sorte que les nanofils courts sont quasiment purs en l'espèce ségrégeante alors que les nanofils longs sont riches en l'autre espèce. La bimodalité n'est alors observable que pour une petite gamme de taille.

Le pendant de la bimodalité observée à l'échelle d'un ensemble d'amas de taille n devient donc à l'échelle d'un co-dépôt un équilibre entre des petites chaînes riches en l'élément ségrégeant et des grandes chaînes riches en l'autre élément. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau 6.2, qui peut servir de guide pour des expériences visant à observer la coexistence de fils de configurations chimiques différentes.

CONCLUSION

Dans ce travail consacré aux nanofils bimétalliques nous avons exploré l'influence de la longueur du nanofil sur la ségrégation dans trois ensembles statistiques :

- l'ensemble canonique qui permet de décrire le comportement d'un nanofil isolé d'une longueur donnée, dont la concentration nominale est fixée ;
- l'ensemble p-GC qui donne accès au comportement d'une collection de nanofils de même longueur, en équilibre mutuel ou avec un réservoir ;
- l'ensemble GC qui correspond à une collection de nanofils de longueurs variées, en équilibre mutuel ou avec un réservoir.

Nous avons utilisé un modèle d'Ising sur réseau dont les paramètres énergétiques τ (lié à la différence des énergies de bord ou de cohésion) et V (énergie d'interactions de paire d'alliage) ont été choisis pour reproduire les principales caractéristiques du système Cu-Ag [40]. Dans ce cas τ est positif (conduisant à la ségrégation de l'argent en bord) et V négatif (alliage à tendance à former des liaisons homoatomiques). Pour étudier séparément l'effet de cohésion (gouverné par τ) nous avons tout d'abord considéré un alliage formant une solution solide idéale (V nul) tout en ayant la même valeur de τ .

Nous avons développé un formalisme exact pour décrire la répartition chimique des deux constituants de l'alliage au sein d'un nanofil dans les ensembles canonique et p-GC (§ 1) et d'un co-dépôt dans l'ensemble GC (§ 4). Tous les résultats ont été validés à l'aide de simulations Monte Carlo qui n'ont pas été présentées ici, dans le but d'alléger le manuscrit. De même nous avons privilégié les résultats exacts aux résultats issus de l'approximation de champ moyen de type Bragg-Williams.

Nous avons tout d'abord montré que les ensembles canonique et p-GC ne sont pas équivalents pour un nanofil dans le cas d'un alliage formant une solution solide idéale ($V = 0$). La différence entre les grandeurs d'équilibre issues des deux ensembles est d'autant plus grande que la longueur du nanofil est petite.

Lorsque $V = 0$, seuls les deux sites de bord du nanofil sont le siège d'une ségrégation en l'un des éléments, tous les autres sites ayant même concentration. Dans l'ensemble p-GC où

la concentration nominale fluctue, tous les sites sont décorrélés. En revanche, dans l'ensemble canonique, la dimension finie et la contrainte de composition induisent des corrélations chimiques d'occupation des sites qui favorisent les paires hétéroatomiques. La concentration d'interface AB est donc plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC dans toute la gamme de concentration. On peut noter que le calcul en champ moyen donne le même résultat pour les deux ensembles thermodynamiques, résultat similaire à celui obtenu par le calcul exact dans l'ensemble p-GC. Du fait que l'approximation de champ moyen ne prend pas en compte les corrélations d'occupation, elle ne peut prétendre conduire à des résultats exacts pour la chaîne finie dans l'ensemble canonique, même pour une solution solide idéale. En revanche, dans l'ensemble p-GC, les corrélations n'existant plus du fait des fluctuations de concentration nominale, le calcul en champ moyen devient alors exact.

La présence des corrélations chimiques dans l'ensemble canonique conduit à des isothermes $c[\Delta\mu]$ et $c_p[\Delta\mu]$ plus raides et à une ségrégation plus forte qu'en p-GC. Pour quantifier l'écart entre les deux ensembles pour une grandeur d'équilibre, nous avons utilisé la méthode Delta, qui n'est rien d'autre qu'un développement au second ordre d'une fonction d'une variable aléatoire autour de sa valeur moyenne. On montre ainsi que l'écart observé entre les isothermes des deux ensembles est d'autant plus grand que l'amplitude des fluctuations de la concentration nominale dans l'ensemble p-GC est grande et que la courbure de l'isotherme canonique (en valeur absolue) est importante. Plus la longueur du nanofil est grande, plus la variance des fluctuations est faible. L'évolution de la courbure avec la longueur du nanofil dépend de la grandeur considérée et de la concentration nominale. Dans tous les cas, la diminution de la variance l'emporte, ce qui conduit à une diminution de l'écart entre les ensembles ; ainsi, à la limite thermodynamique, les deux ensembles deviennent équivalents.

Nous avons étendu ces résultats pour un alliage à tendance à la démixtion. Les sites de cœur des nanofils ne sont alors plus équivalents, l'effet d'alliage conduisant à un étalement du profil de concentration. Les résultats obtenus à haute température confirment ceux obtenus pour un alliage formant une solution solide idéale : les deux ensembles sont inéquivalents pour les petites tailles de nanofil et la ségrégation est plus forte dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC. Il est là encore possible de quantifier la différence entre les deux

ensembles pour une grandeur d'équilibre à l'aide de la formule Delta.

L'effet d'alliage, gouverné par les interactions d'alliage V , conduit à des corrélations chimiques entre les sites dans l'ensemble p-GC. Les susceptibilités, qui permettent de quantifier ces corrélations, sont positives, du fait que les paires homoatomiques sont favorisées. Dans l'ensemble canonique, la contrainte de conservation de la composition nominale s'oppose à cet effet et la présence d'un atome de nature donnée sur un site favorise (resp. défavorise) la présence d'atomes de même nature sur les sites proches (resp. éloignés). De plus, les susceptibilités sont plus faibles (en valeur absolue) dans l'ensemble canonique qu'en p-GC. Quel que soit l'ensemble, l'approximation de champ moyen n'est pas exacte, puisqu'elle néglige les corrélations chimiques qui sont non nulles. Les susceptibilités étant moins importantes dans l'ensemble canonique, le champ moyen donne des résultats plus proches des résultats exacts de l'ensemble canonique que de l'ensemble p-GC, contrairement au cas $V = 0$.

A basse température, l'écart entre les ensembles est encore plus important. Dans l'ensemble p-GC, les isothermes sont continues et monotones, ce qui n'est pas surprenant puisque la température critique de la chaîne infinie est nulle. Dans l'ensemble canonique, l'isotherme discrète est plus raide que l'isotherme p-GC et présente un « point de retour », c'est-à-dire une pente négative. Du fait de la taille finie, la DEC est bimodale à basse température dans l'ensemble p-GC. Dès lors, l'application directe de la formule Delta ne permet plus de quantifier l'écart entre les deux ensembles, car il n'est plus possible de décrire la DEC à l'aide d'une fonction gaussienne.

Les états de base se sont révélés très utiles pour interpréter les isothermes et les profils de concentration à l'aide des configurations. Dans l'ensemble canonique, lorsque l'effet de cohésion l'emporte ($\tau > |V|$), l'état de base correspond aux configurations cœur-coquille (CC) qui donnent lieu à un profil d'amortissement linéaire. Une élévation de température fait apparaître le premier état excité composé de configurations Janus. Dans l'ensemble p-GC, la DEC est bimodale, ce qui signifie qu'il y a coexistence de deux modes. Le mode basse concentration est composé de configurations CC + Janus. Le second mode correspond à un nanofil pur en A , *i.e.* l'élément ségrégeant aux bords. Les caractéristiques du premier mode dépendent à la fois de la température et de la concentration nominale. Une augmentation de la température provoque un élargissement du mode basse concentration, ce qui conduit

à un profil de concentration convexe.

La bimodalité de la DEC dans l'ensemble p-GC est une réminiscence de la transition de phase d'un système infini pour un alliage à tendance à la démixtion, l'équivalent dans l'ensemble canonique étant le « point de retour » de l'isotherme. L'utilisation d'un formalisme exact nous a permis d'établir le lien direct entre la forme de l'isotherme dans l'ensemble canonique et la DEC de l'ensemble p-GC. Ainsi la DEC en p-GC ne peut être bimodale que lorsque l'isotherme dans l'ensemble canonique présente un « point de retour ».

A partir des isothermes dans l'ensemble canonique, nous avons déterminé un diagramme de bimodalité qui définit le domaine de concentration nominale et de température pour lequel la DEC dans l'ensemble p-GC est bimodale. Ce diagramme dépend de la longueur des nanofils. Ainsi, pour une collection de « grands » nanofils, nous avons montré qu'il n'y a pas de bimodalité et les nanofils sont principalement dans des configurations excitées. La "température critique" (*i.e.* la température maximale à laquelle la bimodalité peut être observée) diminue lorsque la longueur du nanofil augmente. Ceci conduit à une "température critique" nulle pour une chaîne infinie.

L'étude d'un co-dépôt unidimensionnel inférieur à la mono-couche nous a permis de considérer l'influence de la ségrégation sur un ensemble de nanofils de longueurs différentes. Les nanofils bimétalliques sont délimités par la présence de nanofils de lacunes. Le système considéré peut ainsi être vu comme un alliage ternaire unidimensionnel infini. Pour caractériser l'équilibre, il faut connaître la composition chimique des nanofils atomiques, leurs distributions en taille et la distribution en taille des nanofils lacunaires.

Nous nous sommes attachés à établir le lien entre la composition des nanofils et la distribution en taille dans l'ensemble grand canonique. La description en amas utilisée dans la théorie classique de germination permet de gérer la compétition entre l'entropie de gaz d'amas et l'entropie configurationnelle. Lorsqu'on impose des potentiels chimiques μ_A et μ_B pour les deux constituants du co-dépôt dans l'ensemble GC, les nanofils atomiques sont en équilibre avec un réservoir à $\Delta\mu = \mu_A - \mu_B$. La composition chimique des nanofils atomiques est donc celle obtenue précédemment pour l'ensemble p-GC. La distribution en taille C_n est reliée à la fonction de partition Z_n^P d'un nanofil de taille n et à la densité d'espace D_n permettant d'incorporer un nouveau n -mère dans le système. A 1D, on montre à l'aide de

calculs combinatoires que D_n s'exprime en fonction de la densité totale de nanofils et du taux de recouvrement qui sont tous deux déduits de la distribution en taille. L'approche en amas permet une caractérisation complète du co-dépôt dans l'ensemble GC. Nous montrons que la CVM permet d'obtenir simplement les grandeurs macroscopiques d'équilibre, aussi bien dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble GC.

Dans un premier temps, nous avons étudié un co-dépôt pour un alliage formant une solution solide idéale. On se place dans le cas particulier où $\Delta\mu$ est constant, ce qui peut être réalisé expérimentalement par voie électrochimique via la tension de l'électrode. La composition chimique des nanofils est donc celle décrite dans le chapitre 2 pour l'ensemble p-GC. Pour une valeur de $\Delta\mu$ donnée, la concentration des sites de bord et celle des sites de cœur est la même, quelle soit la longueur du nanofil ; seule la concentration nominale varie. Les petits nanofils sont plus riches en l'espèce ségrégeante que les longs, car la proportion de sites de bord y est plus grande. Cette hétérogénéité chimique conduit aux résultats suivants :

- la fragmentation du co-dépôt est plus (resp. moins) importante que celle du mono-dépôt de l'espèce la plus (resp. moins) cohésive ; elle est proche de la moyenne pondérée des fragmentations des 2 mono-dépôts, la pondération étant donnée par concentrations relatives des constituants du co-dépôt ;
- la distribution en taille d'amas vérifie une loi de puissance en n sauf pour les monomères ;
- la symétrie atome / lacune d'un mono-dépôt est brisée par la présence d'un second élément, cette asymétrie étant principalement visible pour les monomères.

Pour un alliage à préférence homoatomique, la microstructure du co-dépôt à haute température est similaire à celle pour l'alliage formant une solution solide idéale. A basse température, nous avons focalisé l'étude sur la recherche de conditions optimales pour observer la coexistence de nanofils de même taille et de composition différente sur une plage de taille la plus étendue possible. En effet la bimodalité est difficile à observer dans un co-dépôt à basse température pour deux raisons :

- la ségrégation induit une variation importante de la composition des nanofils avec la taille et la gamme de taille présentant une bimodalité est limitée car la bimodalité est observable pour des concentrations proches de 0,5 ;

- à faible température, il y a très peu de nanofils courts. Nous avons montré que pour un alliage $CuAg$, la densité de la population d'amas présentant un caractère bimodal est inférieure à 10^{-8} .

Cette étude théorique a permis de synthétiser l'influence des paramètres énergétiques sur la microstructure d'équilibre.

A l'issue de ce travail, il reste de nombreuses questions sur la nature du diagramme de phase d'une nanoparticule de petite taille pour un système à tendance à la démixtion. Par diagramme de phase d'une nanoparticule, il faut entendre diagramme de phases des différentes entités qui la composent, à savoir sommets, arêtes, facettes de différentes orientations et couches de cœur successives. Si les isothermes de ségrégation pour ces différentes entités sont suffisamment écartées les unes des autres (ce qui revient à dire que les différences des enthalpies de ségrégation sur les différents sites sont grandes devant $k_B T$), on peut considérer que les arêtes forment un ensemble de chaînes finies en coexistence, mais non couplées par des interactions directes ; de même les facettes de chaque orientation cristallographique forment un ensemble d'amas 2D en coexistence, mais non couplés directement.

Ceci nous conduit à proposer une étude prolongeant celle-ci, qui s'attacherait à augmenter la dimension des objets considérés : amas ou ensemble d'amas 2D, puis couche mince ou ensemble de couches minces d'épaisseur fixée. Une étude en fonction de l'épaisseur conduira à un parallèle très intéressant avec l'étude de la chaîne en fonction de sa longueur. Citons comme question intrigante le fait que nous avons trouvé que la température critique pour la bimodalité de la DEC des chaînes augmente quand la taille diminue, alors que des premiers résultats concernant les couches minces ont conduit à une diminution de la température critique quand l'épaisseur diminue. La compréhension de cette inversion devrait se révéler très fructueuse et permettre de distinguer ce qui est propre aux objets de petite taille de ce qui est spécifique aux objets 1D.

Remarquons de plus qu'une couche mince peut également avoir des dimensions finies dans les plans parallèles à sa surface. On peut alors la considérer comme un ensemble de n chaînes de longueur égale à l'épaisseur de la couche, n étant égal au nombre d'atomes par plan parallèle à la surface. En considérant un modèle d'interaction anisotrope permettant de moduler les interactions entre chaînes, tout en considérant une interaction intr chaîne

constante, on peut passer continûment d'un ensemble de chaînes non couplées à un ensemble de chaînes fortement couplées. On pourra dès lors analyser en fonction du nombre de chaînes et de l'importance de leur couplage :

- l'évolution entre l'isotherme d'une chaîne isolée avec son « point de retour » (ensemble canonique), l'isotherme de n chaînes avec fort couplage direct qui doit présenter des boucles de germination (ensemble canonique pour une couche mince isolée) et l'isotherme de n chaînes non couplées qui a un caractère monotone (ensemble p-GC) ;
- l'évolution des propriétés des modes définis pas les DEC, avec leur dépendance ou non avec la concentration nominale et leur convergence vers les limites de solubilité des alliages massifs.

Cette étude sur réseau permettra de donner des bases plus solides aux études sur la thermodynamique des nanoalliages prenant en compte les relaxations atomiques. Dans ce cas, la variation des interactions d'alliage entre les différents sites de la coquille, ainsi que la présence d'effets élastique variant eux-mêmes avec la taille de la particule, ont vite fait d'induire des conclusions hâtives, voire erronées, sur les effets de taille finie en thermodynamique statistique.

Une autre perspective consiste à s'orienter vers l'étude des cinétiques de co-déposition. L'étude de la microstructure d'équilibre d'un co-dépôt constitue alors une étape préliminaire indispensable pour aborder la modélisation de ces cinétiques.

Dans le cas d'un monodépôt, l'étude à 1D s'est révélée très riche, car cela a permis d'obtenir une formule exacte pour les zones d'exclusion et leur recouvrement et d'en proposer une généralisation à 2D [86]. Le formalisme de la dynamique d'amas a ainsi été étendu à toute concentration, alors qu'il n'était principalement utilisé jusqu'ici que dans les limites diluées. L'étude du cas unidimensionnel a conduit à la prise en compte des processus de coagulation / fragmentation, qui est étroitement liée à la modélisation précise du recouvrement des zones exclues. En intégrant de plus les phénomènes de fragmentation / coagulation d'amas dans les équations de la dynamique d'amas, un parfait accord a été obtenu sur toute la plage de concentration entre simulations atomistiques (Monte Carlo Cinétique) et Dynamique d'amas (DA) pour les cinétiques pilotant la microstructure à 1D. De plus, à 1D, la description en amas est en fait strictement équivalente à une description de l'ordre local dans l'approximation de

paire, qui se révèle exacte pour le modèle d'Ising en premiers voisins et qui a permis de faire la connexion entre la dynamique d'amas et les descriptions de type CVM (Cluster Variation Method) / PPM (Path Probability Method).

Nous proposons donc de poursuivre cette étude dans le cas de la croissance d'un co-dépôt. La comparaison entre les simulations atomistiques (Monte Carlo Cinétique) et la Dynamique d'amas à 1D devrait permettre d'améliorer les approximations thermodynamiques qui ont été utilisées jusqu'à présent dans la DA pour décrire les phénomènes de précipitation, afin d'atteindre le même niveau de précision que pour les systèmes monodépôts.

Annexe A

FONCTIONS DE PARTITIONS DANS L'ENSEMBLE P-GC

Dans cette annexe, nous déterminons la fonction de partition de l'ensemble p-GC. Dans un premier temps pour simplifier, nous prenons comme référence énergétique l'énergie d'une lacune et non plus l'énergie d'un nanofil pur B . Considérons un nanofil de longueur n dont le dernier atome est un atome A et dont l'énergie interne est connue et vaut $H_A^{\mathcal{P}[n]}$. L'ajout d'un atome A (resp. B) à l'extrémité de ce nanofil à la suite de l'atome A crée une nouvelle liaison AA (resp. AB) et l'énergie interne de ce nouveau nanofil (de longueur $n+1$) vaut :

$$H_{AA}^{\mathcal{P}[n+1]} = H_A^{\mathcal{P}[n]} + V_{AA} - \mu_A \quad (\text{resp. } H_{AB}^{\mathcal{P}[n+1]} = H_A^{\mathcal{P}[n]} + V_{AB} - \mu_B).$$

De la même manière, $H_{BA}^{\mathcal{P}[n+1]} = H_B^{\mathcal{P}[n]} + V_{AB} - \mu_A$ et $H_{BB}^{\mathcal{P}[n+1]} = H_B^{\mathcal{P}[n]} + V_{BB} - \mu_B$. Nous voyons que le gain d'énergie apporté par l'ajout d'un atome supplémentaire ne dépend que de la nature de l'atome précédent.

Soit $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]}$ (resp. $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$) la fonction de partition d'un amas de longueur n dont le dernier site est occupé par un atome A (resp. B).

Nous souhaitons maintenant déterminer $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n+1]}$ la fonction de partition d'un amas de longueur $n+1$ dont le dernier site est occupé par un atome A . En notant que le site n peut être occupé soit par un atome A soit par un atome B , cette fonction de partition peut être reliée aux fonctions de partition $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]}$ et $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$ d'un nanofil de longueur n par la relation suivante :

$$Z_{p_{n+1}=1}^{\mathcal{P}[n+1]} = Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} e^{-\frac{H_{AA}^{\mathcal{P}[n+1]} - H_A^{\mathcal{P}[n]}}{k_B T}} + Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]} e^{-\frac{H_{BA}^{\mathcal{P}[n+1]} - H_B^{\mathcal{P}[n]}}{k_B T}}.$$

Une relation similaire existant pour déterminer $Z_{p_{n+1}=0}^{\mathcal{P}[n+1]}$, nous exprimons $Z_{p_{n+1}=1}^{\mathcal{P}[n+1]}$ et $Z_{p_{n+1}=0}^{\mathcal{P}[n+1]}$ en fonction de $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]}$ et $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$ à l'aide d'une écriture matricielle :

$$\begin{pmatrix} Z_{p_{n+1}=1}^{\mathcal{P}[n+1]} \\ Z_{p_{n+1}=0}^{\mathcal{P}[n+1]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{V_{AA} + \mu_B}{k_B T}} & e^{-\frac{V_{AB} + \mu_A}{k_B T}} \\ e^{-\frac{V_{AB} + \mu_B}{k_B T}} & e^{-\frac{V_{BB} + \mu_B}{k_B T}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} \\ Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

En reprenant pour référence énergétique, l'énergie interne d'un nanofil pur B , l'expression

précédente devient :

$$\begin{pmatrix} Z_{p_{n+1}=1}^{\mathcal{P}[n+1]} \\ Z_{p_{n+1}=0}^{\mathcal{P}[n+1]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\frac{-2\tau+\Delta\mu}{k_B T}} & e^{\frac{V-\tau+\Delta\mu}{k_B T}} \\ e^{\frac{V-\tau}{k_B T}} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} \\ Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

En appliquant $n - 1$ fois la relation (A.2), nous pouvons exprimer $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]}$ et $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$ en fonction de $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n=1]}$ et $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n=1]}$. En notant que $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n=1]}$ (resp. $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n=1]}$) est la fonction de partition d'un atome de A (resp. B) isolé dont l'énergie vaut $-\Delta\mu$ (resp. 0), nous en déduisons $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n=1]} = e^{\frac{-\Delta\mu}{k_B T}}$ (resp. $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n=1]} = 1$). Nous obtenons alors :

$$\begin{pmatrix} Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} \\ Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\frac{-2\tau+\Delta\mu}{k_B T}} & e^{\frac{V-\tau+\Delta\mu}{k_B T}} \\ e^{\frac{V-\tau}{k_B T}} & 1 \end{pmatrix}^{n-1} \begin{pmatrix} e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.3})$$

Il est alors possible de diagonaliser la matrice :

$$\begin{pmatrix} Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} \\ Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]} \end{pmatrix} = P \Lambda^{n-1} P^{-1} \begin{pmatrix} e^{\frac{\Delta\mu}{k_B T}} \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.4})$$

avec $\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$ la matrice diagonale des valeurs propres définies par $\lambda_1 = \frac{S_2 + \sqrt{\Delta_1}}{2}$, $\lambda_2 = \frac{S_2 - \sqrt{\Delta_1}}{2}$, où $S_i = e^{\beta(-i\tau + \Delta\mu)} + 1$ représente la fonction de partition dans le cas où $V = 0$ d'un site ayant i atomes voisins. Le terme :

$$\Delta_i = 4e^{\beta((i+1)(V-\tau) + \Delta\mu)} + (e^{\beta(-2i\tau + \Delta\mu)} - 1)(e^{\beta(-2\tau + \Delta\mu)} - 1), \quad (\text{A.5})$$

permet de prendre en compte la nature chimique des atomes voisins. La matrice de passage qui permet de diagonaliser la matrice de transfert (A.4) s'écrit :

$$P = \begin{pmatrix} \frac{e^{\frac{-2\tau+\Delta\mu}{k_B T}} - 1 - \sqrt{\Delta_1}}{2e^{\frac{V-\tau}{k_B T}}} & \frac{e^{\frac{-2\tau+\Delta\mu}{k_B T}} - 1 + \sqrt{\Delta_1}}{2e^{\frac{V-\tau}{k_B T}}} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.6})$$

La fonction de partition d'un amas de n atomes est reliée aux fonctions de partition contraintes $Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]}$ et $Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$ par la relation suivante : $Z^{\mathcal{P}[n]} = Z_{p_n=1}^{\mathcal{P}[n]} + Z_{p_n=0}^{\mathcal{P}[n]}$. A partir de cette relation et en utilisant (A.4) nous obtenons l'expression de la fonction de partition d'un nanofil de n atomes dans l'ensemble p-GC :

$$Z^{\mathcal{P}[n]} = \frac{S_0}{2} (\lambda_1^{n-1} + \lambda_2^{n-1}) + \frac{\Delta_0}{2\sqrt{\Delta_1}} (\lambda_1^{n-1} - \lambda_2^{n-1}). \quad (\text{A.7})$$

Annexe B

ENTROPIE CVM

Pour déterminer la fonctionnelle de l'entropie CVM, nous considérons un ensemble de M nanofils de longueur n qui vérifie le profil de concentration $\{c_p, c_p^{XY}\}$. Cela veut dire que quel que soit p , sur l'ensemble des $p^{\text{ième}}$ sites du système, il y a $c_p \times M$ atomes A et $(1 - c_p) \times M$ atomes B . De même sur l'ensemble des $p^{\text{ième}}$ paires (constituées des site p et $p + 1$), il y a $c_p^{XY} \times M$ paires XY .

La détermination de l'entropie de ce système nécessite celle du nombre de configurations possibles pour remplir les M nanofils tout en respectant les profils $\{c_p, c_p^{XY}\}$. Nous allons procéder par étapes.

Le nombre de possibilités pour placer $c_1 \times M$ atomes A sur les M premiers sites. Les $(1 - c_1) \times M$ atomes B restant sont placés sur les sites restants est égal à $\binom{M}{c_1 \times M}$.

Il faut maintenant compléter la première paire. Il faut donc répartir les $c_1^{AA} \times M$ paires AA et les $c_1^{AB} \times M$ paires AB parmi les $c_1 \times M$ chaînes dont le premier site est occupé par un atome A en plaçant $c_1^{AA} \times M$ atomes A et $c_1^{AB} \times M$ atomes B parmi ces $c_1 \times M$ chaînes. Il y a $\binom{c_1 \times M}{c_1^{AA} \times M}$ manières de le faire. Nous pouvons noter que d'après la relation (1.68) $c_1^{AA} \times M + c_1^{AB} \times M = c_1 \times M$ de sorte qu'après cette étape, les deuxièmes sites de toutes les chaînes dont le premier atome est un atome A ont été remplis.

De la même manière, il faut compléter la première paire des $(1 - c_1) \times M$ chaînes dont le premier atome est un atome B . Il y a $\binom{(1-c_1) \times M}{c_1^{BA} \times M}$ manières de répartir $c_1^{BA} \times M$ paires BA et les $c_1^{BB} \times M$ paires BB parmi ces $(1 - c_1) \times M$ chaînes.

Les deuxièmes sites sont maintenant entièrement remplis. Du fait des contraintes (1.68), il y a bien $c_2 \times M$ atomes A et $(1 - c_2) \times M$ atomes B sur ces sites. Il faut compléter les deuxièmes paires, de la même manière que les premières paires ont été remplies. Il y a $\binom{c_2 \times M}{c_2^{AA} \times M} \binom{(1-c_2) \times M}{c_2^{BA} \times M}$ configurations possibles. Puis il faut compléter les paires suivantes jusqu'à ce que l'ensemble du système ait été complété.

Le nombre total de configurations possibles pour remplir les M nanofils vaut donc :

$$\Omega = \binom{M}{c_1 \times M} \prod_{p=1}^{n-1} \binom{c_p \times M}{c_p^{AA} \times M} \binom{(1-c_p) \times M}{c_p^{BA} \times M}. \quad (\text{B.1})$$

L'entropie de Boltzmann associée à ce système vaut : $S_M [\{c_p, c_{X_p Y}\}] = -k_B \ln \Omega$. Les M nanofils étant équivalents, l'entropie d'un seul nanofil est calculée à partir de l'entropie de ce système $S = \frac{S_M}{M}$. En faisant tendre M vers l'infini et en utilisant la formule de Stirling $\ln X! = X \ln X - X$, l'expression de l'entropie se simplifie :

$$S [\{c_p, c_{X_p Y}\}] = k_B \left(\sum_{p=2}^{n-1} (c_p \ln c_p + (1-c_p) \ln (1-c_p)) - \sum_{XY} \sum_{p=1}^{n-1} c_{X_p Y} \ln c_{X_p Y} \right). \quad (\text{B.2})$$

Cette entropie a été déterminée de manière exacte pour l'ensemble p-GC.

Annexe C

PROFILS DE CONCENTRATION DANS L'ENSEMBLE P-GC

L'objectif de cette annexe est de montrer que dans l'ensemble p-GC, la connaissance de profils de concentration de site et de paire fournit une information exhaustive sur la répartition chimique d'équilibre de la chaîne. En effet à partir des ces profils il est possible de déterminer la probabilité de n'importe quelle configuration en utilisant les probabilités conditionnelles.

C.1 Notion de probabilité conditionnelle

Considérons deux sites i et $i + 1$ voisins. Nous voulons étudier la nature des atomes qui occupent ces deux sites. Nous observons dans un premier temps le site i . Nous savons que la probabilité d'avoir un atome X sur ce site vaut c_i^X . Nous souhaitons maintenant étudier la probabilité $p [Y_{i+1}|X_i]$ d'avoir un atome Y sur le site $i + 1$ (sachant qu'il y a un atome X sur le site i). La probabilité d'avoir une paire XY correspond à la probabilité d'avoir un atome X sur le site i multiplié par $p [Y|X]$. Or nous savons que la probabilité d'avoir une paire XY vaut c_i^{XY} . En conséquence, nous obtenons l'expression suivante pour la probabilité conditionnelle :

$$p [Y_{i+1}|X_i] = \frac{c_i^{XY}}{c_i^X}. \quad (\text{C.1})$$

C.2 Reconstruction d'un nanofil à partir des concentrations de paire

Soit la configuration $X_1X_2X_3\dots X_n$ où X_i correspond à la nature (A ou B) de l'atome situé sur le site i . La concentration de cette configuration $c_{X_1X_2X_3\dots X_n}$ dans l'ensemble pGC

vaut $c_{X_1 X_2 X_3 \dots X_n} = c_1^X p [X_2 | X_1] p [X_3 | X_2] \dots p [X_n | X_{n-1}]$ ce qui à l'aide de (C.1) devient :

$$c_{X_1 X_2 X_3 \dots X_n} = \frac{\prod_{i=1}^{n-1} c_i^{X_i X_{i+1}}}{\prod_{i=2}^{n-1} c_i}. \quad (\text{C.2})$$

Il est possible de calculer de la même manière la concentration d'une configuration locale sur un nanofil de n atomes dans l'ensemble pGC.

$$c_{X_j \dots X_k} = \frac{\prod_{i=j}^{k-1} c_i^{X_i X_{i+1}}}{\prod_{i=j+1}^{k-1} c_i}. \quad (\text{C.3})$$

$c_{X_j \dots X_k}$ donne la probabilité d'avoir une configuration pour laquelle les sites $j, j+1, \dots, k$ sont occupés par des atomes X_j, X_{j+1}, \dots, X_k . Par exemple la concentration c_{p-1}^{BBA} du triplet BBA (où le premier atome B est situé sur le site $p-1$) est donnée par la relation suivante : $c_{p-1}^{BBA} = \frac{c_{p-1}^{BB} c_p^{BA}}{(1-c_p)}$. La première relation de (1.72) peut être réécrite de la manière suivante : $\frac{c_{p-1}^{BBA}}{c_{p-1}^{BAA}} = \exp \left[\frac{-\Delta\mu + 2\tau}{k_B T} \right]$. Cette équation correspond en fait à un bilan détaillé entre le triplet BBA et le triplet BAA . Le terme énergétique $-\Delta\mu + 2\tau$ correspond à la différence d'énergie entre le triplet BBA et le triplet BAA .

C.3 Susceptibilité

D'après la relation (1.14), pour déterminer la susceptibilité, il faut déterminer la concentration de paire $c_{A_i A_j}$ où les sites i et j ne sont pas nécessairement premiers voisins. Pour déterminer cette concentration à partir des concentrations de paire premiers voisins, nous pouvons utiliser la même approche que celle déjà utilisée pour déterminer la fonction de partition p-GC $Z_{p_i=p_j=1}^{\mathcal{P}[n]}$ (A.2) restreinte aux configurations pour lesquelles les sites i et j sont occupés par des atomes A . L'équivalent de la formule (A.2) devient :

$$c_{A_i A_j} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{c_{j-1}^{AA}}{c_{j-1}} & \frac{c_{j-1}^{BA}}{1-c_{j-1}} \\ \frac{c_{j-1}^{AB}}{c_{j-1}} & \frac{c_{j-1}^{BB}}{1-c_{j-1}} \end{pmatrix} \dots \begin{pmatrix} \frac{c_{i+1}^{AA}}{c_{i+1}} & \frac{c_{i+1}^{BA}}{1-c_{i+1}} \\ \frac{c_{i+1}^{AB}}{c_{i+1}} & \frac{c_{i+1}^{BB}}{1-c_{i+1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{c_i^{AA}}{c_i} & \frac{c_i^{BA}}{1-c_i} \\ \frac{c_i^{AB}}{c_i} & \frac{c_i^{BB}}{1-c_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.4})$$

Cette expression permet de prendre en compte toutes les configurations possibles pour les sites situés entre le site i et le site j .

Annexe D

CORRECTION DE L'ENTROPIE CM CANONIQUE DANS UN CAS
SIMPLE

L'objectif de cette annexe est de montrer que si la fonctionnelle de l'entropie est bien déterminée, un formalisme CM permet de simuler proprement l'ensemble canonique. Pour cela nous étudions le cas simple d'un alliage formant une solution solide idéale ($V = 0$) pour lequel la fonctionnelle de l'énergie interne est exacte dans l'approximation de Bragg Williams. De plus nous allons considérer une chaîne de longueur n contenant uniquement un atome A ($n_A = 1$).

Pour déterminer la fonctionnelle de l'entropie, nous considérons un ensemble de M nanofils de longueur n qui vérifie le profil de concentration $\{c_p\}$. Cela veut dire que quel que soit p , sur l'ensemble des $p^{\text{ième}}$ sites du système, il y a $c_p \times M$ atomes A et $(1 - c_p) \times M$ atomes B (voir figure 1.4). De plus il doit y avoir exactement un atome sur chacune des chaînes pour respecter la contrainte de composition. Le nombre de manières de répartir $c_1 M$ atomes A sur l'ensemble des premiers sites de chaque chaîne vaut $\Omega_1 = \binom{M}{c_1 M}$. Il n'est ensuite plus possible de placer un atome A sur une chaîne qui a déjà un atome A et le nombre de manières de répartir les atomes A sur le deuxième site vaut $\Omega_2 = \binom{M(1-c_1)}{c_2 M}$. En remplissant les sites un à un selon le même principe $\Omega_i = \binom{M \left(1 - \sum_{p=1}^{i-1} c_p\right)}{c_i M}$. Le nombre total $\Omega = \prod_{i=1}^n \Omega_i$ de manières de répartir les atomes A sur l'ensemble des chaînes tout en respectant la contrainte de composition vaut :

$$\Omega = \frac{M!}{\prod_{i=1}^n (M c_i)!}. \quad (\text{D.1})$$

La fonctionnelle de l'entropie associée à une chaîne $S = \frac{1}{M} k_B \ln \Omega$ se simplifie pour donner :

$$S = -k_B \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i. \quad (\text{D.2})$$

A l'aide des relations (1.57) et (D.2), l'équilibre est obtenu en minimisant la fonction suivante :

$$L[\{c_i\}, \lambda] = \tau \left(c_1 + c_n + 2 \sum_{i=2}^{n-1} c_i \right) + k_B T \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i + \lambda \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i \right), \quad (\text{D.3})$$

où le terme $\lambda \left(1 - \sum_{i=1}^n c_i \right)$ est un multiplicateur de Lagrange qui permet d'imposer la conservation de la matière. La minimisation de $L[\{c_i\}, \lambda]$ en fonction des c_i et de λ permet de déterminer le profil de concentration suivant :

$$\begin{cases} c_{bord}^{[n_A=1]} = \frac{e^{\beta\tau}}{2e^{\beta\tau} + (n-2)}, \\ c_{coeur}^{[n_A=1]} = \frac{1}{2e^{\beta\tau} + (n-2)}. \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Cette expression correspond bien à l'expression exacte déterminée à l'aide de la formule (1.44) dans le cas $c = \frac{1}{n}$.

Nous avons illustré dans un cas simple le fait qu'une expression exacte de l'entropie permet d'obtenir un profil de concentration exact dans un formalisme CM pour l'ensemble canonique. Comme la CVM à l'ordre 2 permet d'avoir une fonctionnelle de l'énergie interne exacte, la connaissance de la fonctionnelle de l'entropie canonique associée doit permettre d'avoir un résultat exact quels que soient les paramètres énergétiques. Cependant la détermination de l'entropie relève d'un problème de combinatoire qui n'a pas été résolu à notre connaissance.

De plus, dans l'ensemble canonique, la connaissance des profils de concentration de site et de paire ne fournit pas une information exhaustive sur l'équilibre puisque la détermination de la probabilité d'une configuration donnée à partir de la connaissance des profils de concentration ne peut pas se faire de la même manière que dans l'ensemble p-GC (annexe C).

Annexe E

MÉTHODE DELTA APPLIQUÉE AUX DÉVELOPPEMENTS LIMITÉS

L'objectif de cette annexe est d'appliquer la formule Delta (2.4) aux relations (2.6) et (2.7).

Nous souhations donc déterminer le DL au premier ordre de $\frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 c_{bord}^{[n,c]}}{\partial c^2} \Big|_{c=c^{\mathcal{P}}}$. Le DL au premier ordre de σ^2 vaut d'après (1.55) :

$$\sigma^2 = \frac{c_{coeur}^{\mathcal{P}} (1 - c_{coeur}^{\mathcal{P}})}{n}. \quad (\text{E.1})$$

$c_{coeur}^{\mathcal{P}}$ vaut $c^{\mathcal{P}}$ à l'ordre 0, donc la variance à l'ordre 1 s'écrit :

$$\sigma^2 = \frac{c^{\mathcal{P}} (1 - c^{\mathcal{P}})}{n}. \quad (\text{E.2})$$

Pour calculer l'ordre 1 du terme $\frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 c_{bord}^{[n,c]}}{\partial c^2} \Big|_{c=c^{\mathcal{P}}}$ il suffit donc de calculer le DL à l'ordre 0 de $\frac{\partial^2 c_{bord}^{[n,c]}}{\partial c^2}$ puisque la variance est nulle à l'ordre 0. Celui ci vaut :

$$\frac{\partial^2 c_{bord}^{[n,c]}}{\partial c^2} \Big|_{c=c^{\mathcal{P}}} = \frac{2e^{\beta\tau} (1 - e^{\beta\tau})}{(1 - c^{\mathcal{P}} + c^{\mathcal{P}} e^{\beta\tau})^3}. \quad (\text{E.3})$$

D'où :

$$\frac{\sigma^2}{2} \frac{\partial^2 c_{bord}^{[n,c]}}{\partial c^2} \Big|_{c=c^{\mathcal{P}}} = \frac{c^{\mathcal{P}} (1 - c^{\mathcal{P}})}{n} \frac{2e^{\beta\tau} (1 - e^{\beta\tau})}{(1 - c^{\mathcal{P}} + c^{\mathcal{P}} e^{\beta\tau})^3}, \quad (\text{E.4})$$

qui d'après les relations (2.6) et (2.7) correspond exactement au DL au premier ordre de $c_{bord}^{\mathcal{P}[n,c^{\mathcal{P}}]} - c_{bord}^{[n,c^{\mathcal{P}]}}$. On montre ainsi que la formule Delta est exacte au premier ordre en $1/n$ pour c_{bord} .

Annexe F

LONGUEURS DE CORRÉLATION POUR UN NANOFIL

Parmis les grandeurs pertinentes pour décrire l'équilibre d'un système, la longueur de corrélation est souvent utilisée [38, 40, 93]. Cette longueur permet d'estimer la portée des corrélations. Dans cette annexe, nous allons voir que la longueur de corrélation est définie simplement et sans ambiguïté pour une chaîne infinie. En revanche, pour une chaîne finie, du fait de la ségrégation cela n'est plus le cas.

F.1 Longueur de corrélation dans une chaîne infinie

La susceptibilité permet de caractériser les corrélations chimiques et de définir la longueur de corrélation. Dans le cas d'une chaîne infinie, tous les sites de la chaîne sont équivalents de sorte que la susceptibilité χ_{ij}^∞ ne dépend que de la distance $\Delta i = |j - i|$ séparant les sites i et j :

$$\chi_{\Delta i}^\infty = \beta c (1 - c) e^{-\frac{\Delta i}{\xi}}. \quad (\text{F.1})$$

où ξ est la longueur de corrélation. Plus ξ est grand plus $\chi_{\Delta i}^\infty$ diminue lentement avec une augmentation de Δi donc plus la portée des corrélations est importante. ξ s'exprime en fonction du paramètre d'ordre premier voisin de la chaîne infinie α_{AB}^∞ :

$$\xi = -\frac{1}{\ln[\alpha_{AB}^\infty]}, \quad (\text{F.2})$$

où

$$\alpha_{AB}^\infty = 1 - \frac{c_{AB}^\infty}{c(1 - c)}. \quad (\text{F.3})$$

c_{AB}^∞ est la concentration d'interface AB dans une chaîne de longueur infinie et vaut [34] :

$$c_{AB}^{\infty} = \frac{1 - \sqrt{1 + 4c(1-c) \left(e^{-\frac{2V}{k_B T}} - 1 \right)}}{2 \left(1 - e^{-\frac{2V}{k_B T}} \right)}. \quad (\text{F.4})$$

F.2 Longueur de corrélation pour une chaîne semi-infinie

Avant d'étudier un nanofil de longueur finie, il est intéressant d'étudier une chaîne semi-infinie pour isoler l'influence de la présence d'une liaison coupée tout en s'affranchissant de l'influence de la longueur de la chaîne. Pour une chaîne semi-infinie, les différents sites du nanofil ne sont plus équivalents, il faut alors prendre en compte le phénomène de ségrégation et étudier le profil de concentration. La présence d'un bord influence uniquement les sites situés près du bord. Le nanofil étant de longueur infinie, les grandeurs macroscopiques telles que la concentration nominale c où la concentration c^{XY} de paire XY sont les mêmes pour une chaîne semi-infinie et pour une chaîne infinie.

La CVM permet de déterminer les profils de concentration d'équilibre. Le système d'équation (1.72) peut être généralisé à la chaîne semi-infinie en faisant tendre n vers l'infini et sans considérer la dernière équation. Les expressions suivantes des profils de concentration sont solution de ce système et définissent donc les profils d'équilibre :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_p \approx \delta c_1 e^{-\frac{p-1}{\xi}} + c, \\ \delta c_1 = c_1 - c = \frac{c_{AB}^{\infty}}{(1-c-c_{AB}^{\infty})e^{\beta(V-\tau)} + c_{AB}^{\infty}} - c, \\ c_p^{XY} = \delta c_1^{XY} e^{-\frac{p-1}{\xi}} + c^{XY}, \\ \delta c_1^{XY} = \delta c_1 \frac{c_{\infty}^{XY}}{c}. \end{array} \right. \quad (\text{F.5})$$

Ainsi, le profil de concentration vérifie une loi de puissance contrôlée par la longueur de corrélation. La longueur d'amortissement du profil de concentration est donc égale à la longueur de corrélation pour un nanofil semi-infini.

Etudions maintenant les susceptibilités. Pour un nanofil semi-infini, $\chi_{ij}^{\infty/2}$ ne dépend pas que de la distance séparant les sites i et j mais également de l'éloignement du bord. Pour déterminer $\chi_{ij}^{\infty/2} = \beta (\langle p_i p_j \rangle - c_i c_j)$, nous déterminons $\langle p_i p_j \rangle$ à l'aide des concentrations de

paire et de la relation (C.4). Or d'après (F.5), $\frac{c_i^{AA}}{c_i}$, $\frac{c_i^{AB}}{c_i}$, $\frac{c_i^{BA}}{1-c_i}$ et $\frac{c_i^{BB}}{1-c_i}$ sont indépendants de i et la relation (C.4) se simplifie ce qui permet de déterminer une expression simple de la susceptibilité :

$$\chi_{ij}^{\infty/2} = \beta e^{-\frac{|j-i|}{\xi}} \left(c(1-c) + \delta c_1(1-2c) e^{-\frac{\min[i,j]-1}{\xi}} - \delta c_1^2 e^{-2\frac{\min[i,j]-1}{\xi}} \right). \quad (\text{F.6})$$

Ainsi l'évolution de la susceptibilité $\chi_{ij}^{\infty/2}$ avec j suit une loi de puissance gouvernée par la longueur de corrélation lorsque le site j s'éloigne du site i du côté du coeur (*i.e.* $j > i$). En revanche, la variation de cette même susceptibilité avec j lorsque le site j s'éloigne du site i en se rapprochant du bord (*i.e.* $j < i$) suit une somme de loi de puissance.

La figure (F.1) présente l'évolution de $\ln \left[k_B T \chi_{ij}^{\infty/2} \right]$ avec j pour différentes valeurs de i . Les résultats tiretés présentent l'évolution de $k_B T \chi_{ii}^{\infty/2} e^{-\frac{|j-i|}{\xi}}$ qui correspond à une loi de puissance telle qu'elle est observée pour un nanofil infini. Pour $j > i$, $k_B T \chi_{ij}^{\infty/2}$ suit bien une loi de puissance simple. Pour $j < i$, à haute température, la longueur de corrélation est faible $\xi = 0,91$ et les termes $\delta c_1(1-2c) e^{-\frac{j-1}{\xi}} - \delta c_1^2 e^{-2\frac{j-1}{\xi}}$ de l'expression (F.6) peuvent être négligés de sorte que $k_B T \chi_{ij}^{\infty/2}$ vérifie bien une loi de puissance en première approximation. Mais à basse température, la longueur de corrélation devient importante : $\xi = 16$ et les termes $\delta c_1(1-2c) e^{-\frac{j-1}{\xi}} - \delta c_1^2 e^{-2\frac{j-1}{\xi}}$ ne peuvent plus être négligés. $k_B T \chi_{ij}^{\infty/2}$ ne vérifie plus une loi de puissance.

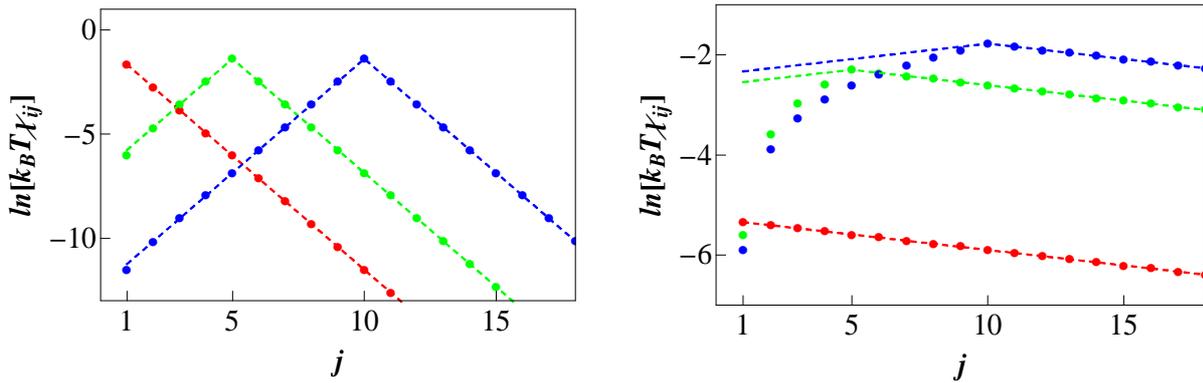


FIG. F.1: Evolution avec j de $\ln \left[k_B T \chi_{ij} \right]$ à $T = 500$ K (gauche) et $T = 100$ K (droite) pour $i = 1$ (rouge), $i = 5$ (vert) et $i = 10$ (bleu). Résultats exacts (points), $\ln \left[k_B T \chi_{ii}^{\infty} e^{-\frac{|j-i|}{\xi}} \right]$ (tireté). $V = -30$ meV, $\tau = 46$ meV, $c = 1/2$.

On peut noter que dans le cas $\tau = 0$, $c = 1/2$ qui correspond à une chaîne de spins magnétiques avec un champ nul, $\delta c_1 = 0$ de sorte que la susceptibilité ne dépend que de la distance entre les sites considérés. La longueur de corrélation permet alors de caractériser la portée des corrélations quels que soient les sites considérés et la température.

F.3 Nanofil de longueur finie

Que se passe-t-il pour un nanofil de longueur finie ? Est-ce qu'une longueur de corrélation peut être définie et quelles informations fournit-elle ?

F.3.1 Haute température

F.3.1.1 Ensemble p-GC

Pour un nanofil de longueur finie, il faut faire la distinction entre l'ensemble canonique et l'ensemble p-GC. Nous nous plaçons dans un premier temps dans l'ensemble p-GC. La figure F.2 montre qu'à haute température, un nanofil peut être simulé comme étant constitué de deux bords d'un nanofil semi-infini. Pour $p \leq n/2$, la concentration d'un site p peut être déduite de la relation (F.5) :

$$\begin{cases} c_p \approx \delta c_1 e^{-\frac{p-1}{\xi}} + c^\infty, \\ \delta c_1 = \frac{c_{AB}^\infty}{(1-c_{AB}^\infty)e^{\beta(V-\tau)} + c_{AB}^\infty} - c^\infty. \end{cases} \quad (\text{F.7})$$

où c^∞ correspond à la concentration nominale d'un nanofil infini pour la même valeur de $\Delta\mu$. Les concentrations des sites $p \geq n/2$ sont ensuite déterminées par symétrie.

La susceptibilité peut être approximée selon la même approximation que pour un nanofil semi-infini :

$$\chi_{ij} = \chi_{ii} e^{-\frac{|j-i|}{\xi}} = \beta c_i (1 - c_i) e^{-\frac{|j-i|}{\xi}}. \quad (\text{F.8})$$

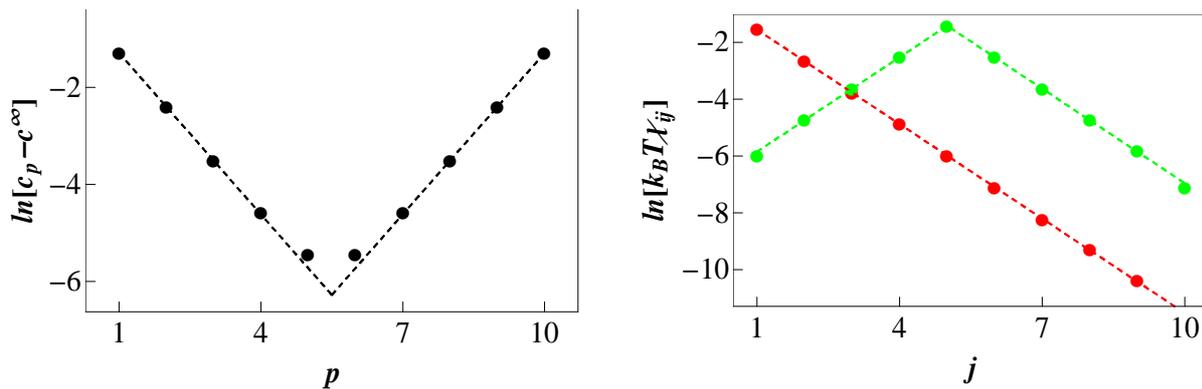


FIG. F.2: Evolution de $\ln [c_p - c^\infty]$ avec p (gauche) et de $\ln [k_B T \chi_{ij}]$ avec j (droite). Résultats exacts (points), résultats calculés à l'aide des formules (F.7) et (F.8) (tireté). Droite : $i = 1$ (rouge), $i = 5$ (vert). $V = -30$ meV, $\tau = 46$ meV, $n = 10$, $T = 500$ K, $c = 1/2$.

F.3.1.2 Ensemble canonique

La figure 3.6 montre que la susceptibilité χ_{ij} ne varie pas de manière monotone avec j et ne suit donc pas une loi de puissance. La longueur de corrélation ne peut donc pas être définie à partir de la susceptibilité.

Est-il possible de définir une longueur d'amortissement à partir du profil de concentration? Pour cela, il faut montrer que $c_p - c^\infty$ vérifie une loi de puissance du type $\delta c_1 e^{-\frac{p-1}{\xi}}$. Mais dans l'ensemble canonique, la concentration de l'ensemble des sites situés à une distance supérieure à $\min [n_A, n_B]$ de chacun des bords est homogène (par exemple, pour un amas de 10 atomes avec $n_A = 2$, les sites $3 < p < 8$ ont tous la même concentration). Il n'y a donc plus d'amortissement de la concentration et le profil de concentration ne peut pas vérifier une loi de puissance.

La longueur de corrélation et la longueur d'amortissement ne sont des grandeurs pertinentes pour un nanofil de dimension finie que dans l'ensemble p-GC.

F.3.2 Basse température

La figure F.3 présente l'évolution de $\ln [c_p - c^\infty]$ avec p et de $\ln [k_B T \chi_{ij}]$ avec j déterminés de manière exacte et à l'aide des formules (F.7) et (F.8). Ni le profil de concentration, ni

la susceptibilité ne vérifient une loi de puissance et il n'est alors pas possible de définir une longueur de corrélation ou d'amortissement. La conséquence principale est que l'équilibre d'un nanofil de dimension finie ne peut plus être analysé directement à partir des propriétés d'un nanofil infini.

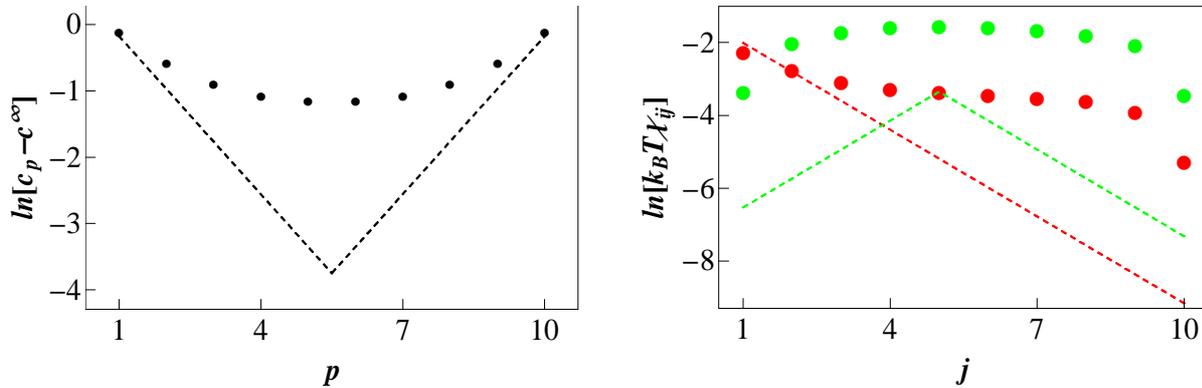


FIG. F.3: Evolution de $\ln[c_p - c^\infty]$ avec p (gauche) et de $\ln[k_B T \chi_{ij}]$ avec j (droite). Résultats exacts (points), résultats calculés à l'aide des formules (F.7) et (F.8) (tireté). Droite : $i = 1$ (rouge), $i = 5$ (vert). $V = -30$ meV, $\tau = 46$ meV, $n = 10$, $T = 100$ K, $c = 1/2$.

F.3.3 Cas particulier : chaîne de spins magnétiques sans champ

Dans le cas $\tau = 0$, $\Delta\mu = 0$, tous les sites sont homogènes et il n'y a plus de ségrégation. La figure F.4 montre que la susceptibilité dans l'ensemble p-GC vérifie bien une loi de puissance. La longueur de corrélation de la chaîne finie correspond à la longueur de corrélation d'une chaîne infinie. Cela explique que pour une chaîne de spins magnétiques sans champ, les propriétés d'équilibre d'un nanofil fini peuvent être expliquées à l'aide des propriétés d'une chaîne infinie.

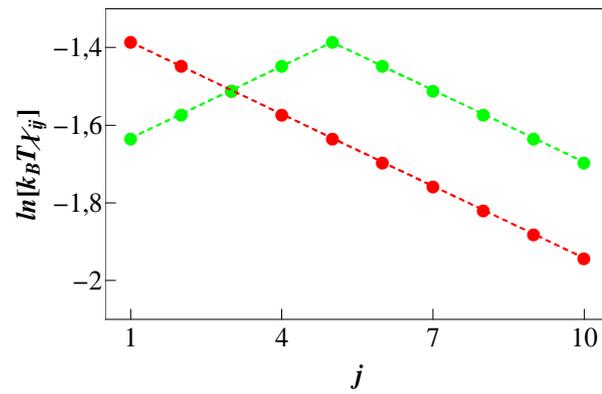


FIG. F.4: Evolution de $\ln [k_B T \chi_{ij}]$ avec j pour $i = 1$ (rouge), $i = 5$ (vert). Résultats exacts (points), résultats calculés à l'aide des formules (F.7) et (F.8) (tireté). $n = 10$, $T = 100$ K, $\Delta\mu = 0$, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

Annexe G

ALLIAGE À PRÉFÉRENCE HOMOATOMIQUE SANS EFFET DE SURFACE ($\tau = 0$)

Nous considérons dans cette annexe un alliage à préférence à l'ordre homoatomique ($V < 0$) sans effet de surface ($\tau = 0$). Ainsi la ségrégation est uniquement gouvernée par le paramètre d'interaction de paire V qui conduit à un enrichissement sur les sites de bord du nanofil de l'espèce minoritaire. Nous résumons les principaux résultats obtenus dans les deux ensembles à basse température $T = 150$ K lorsque la bimodalité est bien marquée ($V = -30$ meV).

G.1 Comparaison des ensembles

Du fait de l'absence d'effet de surface la courbe de la concentration d'interface AB en fonction de la concentration nominale est symétrique par rapport à $c = 0,5$ (Fig. G.1a). Dans toute la gamme de concentration $c_{AB}^{\mathcal{E}}$ est plus faible pour $\tau = 0$ que pour $\tau > 0$ ce qui conduit à des isothermes $c^{\mathcal{E}}[\Delta\mu]$ plus raides. Ces isothermes sont symétriques par rapport au point de coordonnées $\Delta\mu = 0$ et $c = 0,5$ (Fig. G.1b). L'isotherme p-GC est continue et monotone. L'isotherme canonique a une forme de Z caractérisée par un "retour" ou une pente négative entre $c = 1/n$ et $c = 2/n$, une pente positive pour $2/n \leq c \leq 1 - 2/n$, un second "retour" entre $c = 1 - 2/n$ et $c = 1 - 1/n$.

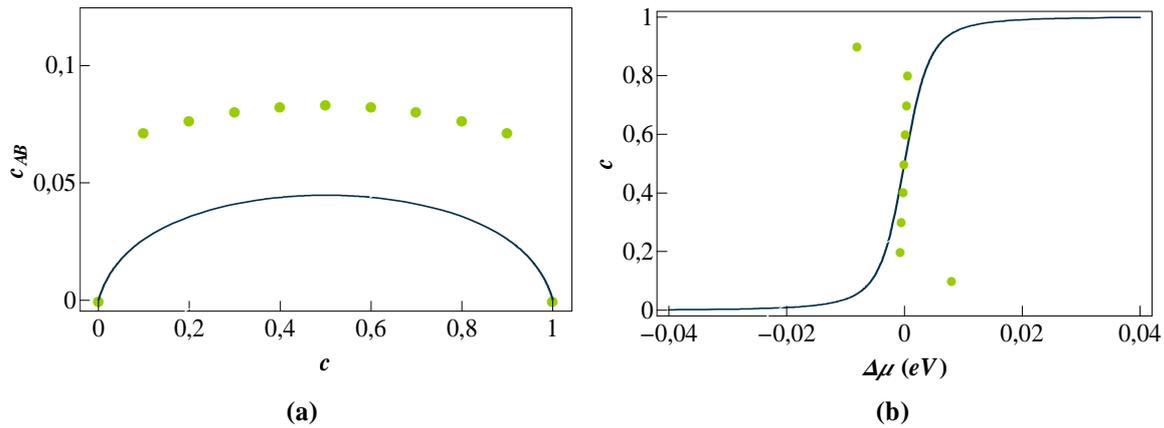


FIG. G.1: Evolution de la concentration d'interface AB en fonction de la concentration nominale (a) et de la concentration nominale en fonction de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles p-GC (trait) et canonique (points). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

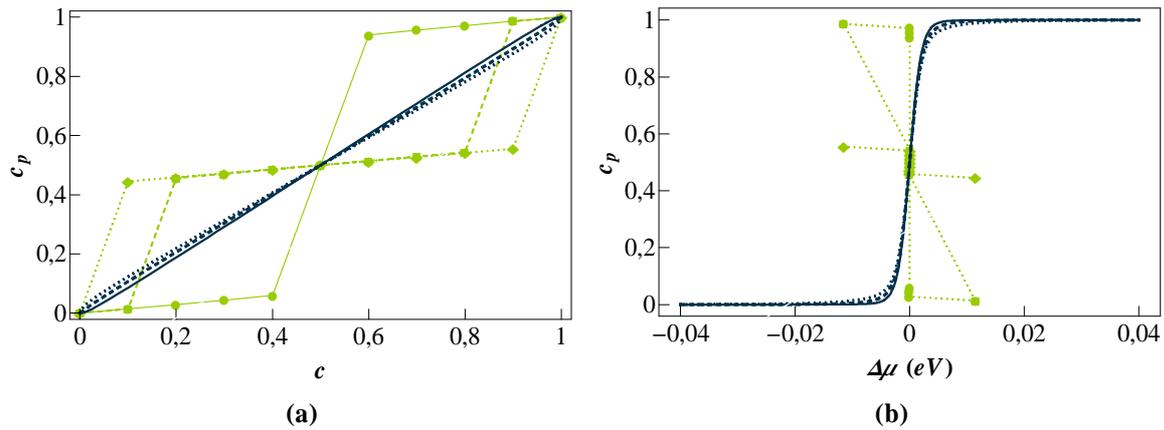


FIG. G.2: Evolution des isothermes de ségrégation en fonction de la concentration nominale (a) et de $\Delta\mu$ (b) dans les ensembles canonique (vert) et p-GC (bleu). $c_1^{\mathcal{C}}$ (losanges et pointillés), $c_2^{\mathcal{C}}$ (carrés et tiretés), $c_5^{\mathcal{C}}$ (points et trait continu), $c_1^{\mathcal{P}}$ (pointillés), $c_2^{\mathcal{P}}$ (tiretés), $c_5^{\mathcal{P}}$ (continu). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

Regardons les conséquences sur les isothermes de ségrégation représentées en fonction de c et de $\Delta\mu$ sur la figure G.2. Dans l'ensemble p-GC, la concentration des différents sites est très proche de la concentration nominale (Fig. G.2a). Les isothermes de ségrégation p-GC

sont quasi-superposées (Fig G.2a et b). La ségrégation est donc très faible. Dans les deux ensembles on observe que la concentration du site de bord est plus forte que celle des sites de coeur pour $c \leq 0,5$ et inversement pour $c \geq 0,5$. Dans l'ensemble canonique, les isothermes ont une allure très particulière quel que soit le mode de représentation. La figure G.2a montre que $c_p^c [0,5] = 0,5$ quel que soit p . Représentées en $\Delta\mu$, toutes les isothermes de ségrégation ont l'allure d'un Z passant par le point $\Delta\mu = 0$ et $c = 0,5$ (Fig. G.2b).

Pour $c = 0,5$, le profil de concentration est homogène égal à 0,5 dans les deux ensembles. Pour $c \neq 0,5$, les profils p-GC sont convexes, l'écart entre la concentration du site de bord et celle des sites centraux est très faible quelle que soit la concentration (Fig. G.3). Dans l'ensemble canonique les profils sont beaucoup plus marqués avec une forme de "capsule de café avec coupole". Du fait de la symétrie des isothermes, les profils de concentration pour une valeur de $c \geq 0,5$ se déduisent des profils pour $c \leq 0,5$ suivant $c_p^c [p, c = 0,5 + \epsilon] = 1 - c_p^c [p, c = 0,5 - \epsilon]$ ($\epsilon \leq 0,5$) (Fig. G.3). La différence entre la concentration des sites de bord et celle des sites de coeur est beaucoup plus importante dans l'ensemble canonique que dans l'ensemble p-GC.

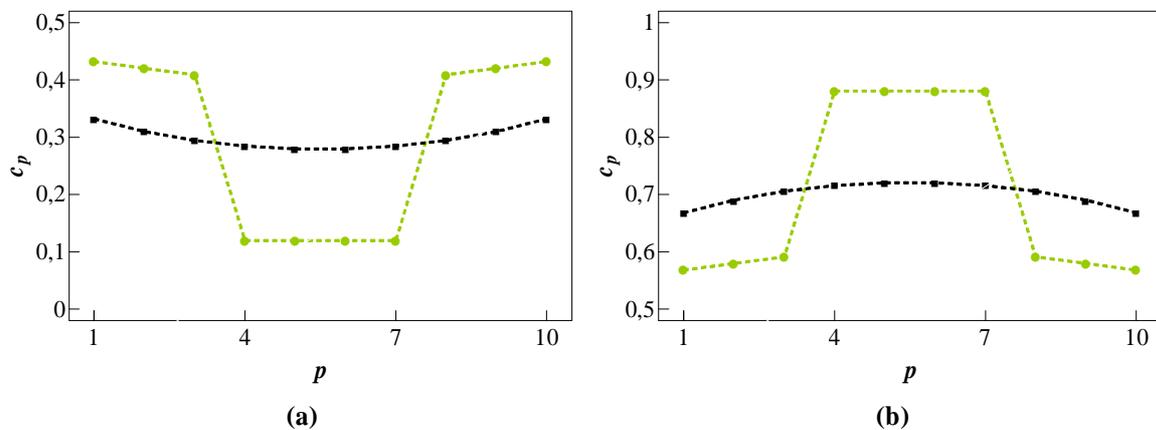


FIG. G.3: Profils de concentration pour $c = 0,3$ (a) et $c = 0,7$ (b) dans les ensembles p-GC (bleu) et canonique (vert). $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

Pour quantifier les corrélations chimiques entre les différents sites nous avons représenté l'évolution de χ_{1j} et de χ_{5j} en fonction du site j pour $c = 0,5$ (Fig. G.4). Le comportement est similaire à celui présenté sur la figure 3.24, on note simplement qu'en l'absence d'effet de

surface ($\tau = 0$) les valeurs des susceptibilités sont plus fortes que pour $\tau > 0$.

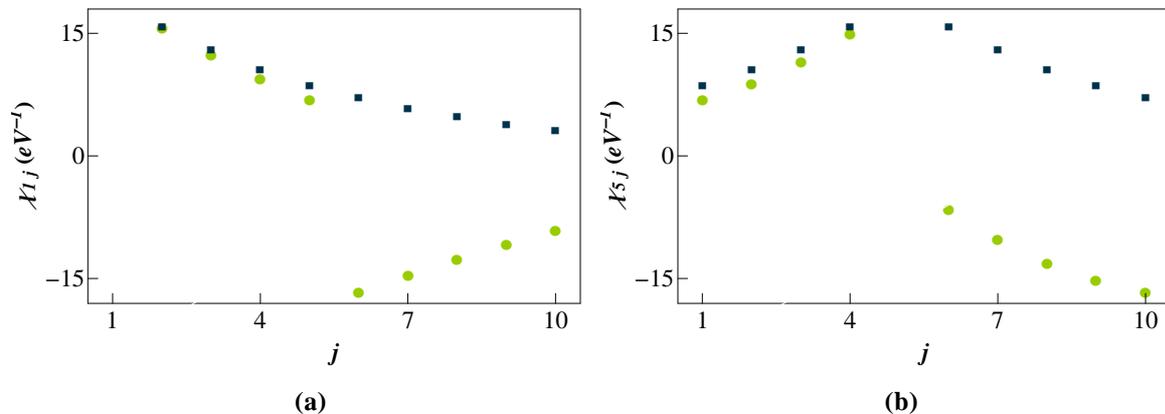


FIG. G.4: Susceptibilité χ_{ij} entre le site i et le site j en fonction de j avec $i = 1$ (a), $i = 5$ (b), dans les ensembles p-GC (carrés) et canonique (points) pour $c = 0,5$, $n = 10$, $T = 150$ K, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

G.2 Bimodalité dans un co-dépôt

Dans le chapitre 6, nous avons vu que lorsque $\tau > 0$, la bimodalité n'est observable que pour une gamme restreinte de taille d'amas dans un co-dépôt. Cela vient du fait que la concentration des amas dépend fortement de la taille de sorte que les petits amas sont presque purs A et ne présentent donc pas de bimodalité (Fig. G.5). En revanche, lorsque $\tau = 0$, plus un amas est petit, plus sa concentration se rapproche de 0,5 car l'espèce minoritaire ségrège en bord d'amas. Il y a donc bien bimodalité pour les petits amas et la gamme de tailles présentant un caractère bimodal est plus large. Dans le cas $c_\infty = 0,5$ (où c_∞ est la concentration d'une chaîne infinie pour un $\Delta\mu$ donné), il n'y a plus de ségrégation car il n'y a pas d'espèce minoritaire et la concentration des amas est indépendante de leur taille et vaut $1/2$ ce qui est une concentration optimale pour observer la bimodalité.

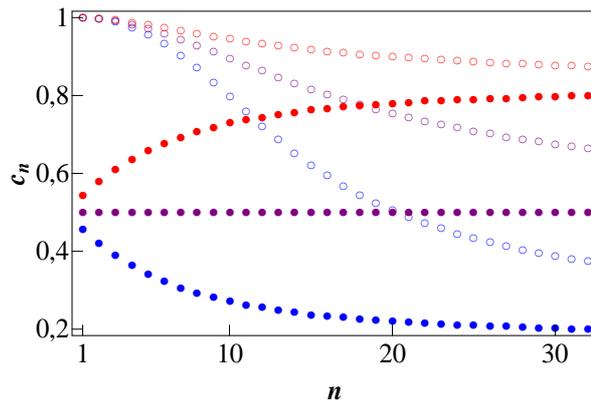


FIG. G.5: Evolution de la concentration des amas en fonction de leur taille. $c_\infty = 5/6$ (rouge), $c_\infty = 1/2$ (magenta), $c_\infty = 1/6$ (bleu). Système $\tau = 46$ meV (symboles vides), $\tau = 0$ (symboles pleins). $T = 150$ K et $V = -30$ meV.

La bimodalité d'un système à $\tau = 0$ et $c_\infty = 0,5$ a été étudiée dans la thèse de F. Lequien [40]. Il a été montré qu'il y a bimodalité, lorsque la longueur de la chaîne est proche ou inférieure au double de la longueur de corrélation (simplement définie pour ce système par $\xi = -\frac{1}{\ln\left[\tanh\left[-\frac{V}{2k_B T}\right]\right]}$ et qui vaut 5 pour cet alliage à $T = 150$ K). La figure G.6 présente les DEC pour 4 tailles d'amas. Nous voyons que ces DEC présente 3 maximums pour les petites tailles d'amas. Pour une chaîne de 6 atomes, le poids statistique des configurations pure A et pure B est supérieur à 60%. Les configurations de composition intermédiaire sont quasiment uniquement des configurations de type Janus. Pour un amas de 18 atomes, le poids statistique des configurations pures a diminué mais reste supérieure à 20%. Les configurations de type Janus sont les configurations les plus représentées (33%) mais ne sont plus les seules configurations de concentration intermédiaire puisque les configurations de type cœur coquille ont un poids statistique important (>26%) et que des configurations plus dégénérées apparaissent. On peut noter que pour les configurations cœur coquille, comme $\tau = 0$, le bord peut être soit occupé par des atomes A soit par des atomes B . Pour une chaîne de 30 atomes, la DEC présente encore un caractère multimodal, mais celui-ci est quasiment négligeable car le poids statistique des configurations pures est inférieur à 7%. Les configurations dégénérées présentant plus de 2 interfaces AB sont les configurations majoritaires (48%). Pour des amas de taille supérieure à 100, les configurations dégénérées

ont un poids statistique supérieur à 99,4%.

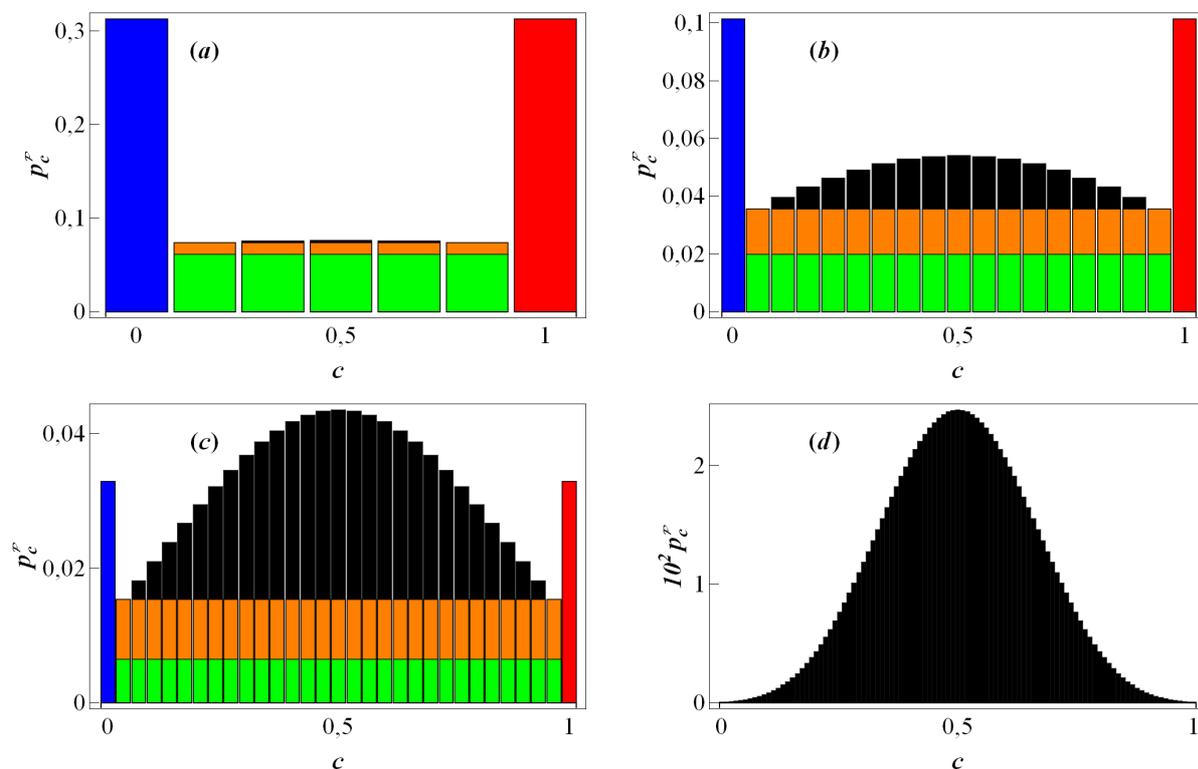


FIG. G.6: Distribution en concentration pour 4 tailles d'amas. $n = 6$ (a), $n = 18$ (b), $n = 30$ (c), $n = 100$ (d). Configuration pure A (rouge), configuration pure B (bleu), configuration cœur coquille (orange), configuration janus (vert), autre (noir). $c = 0, 5$, $T = 150$ K, $\tau = 0$ et $V = -30$ meV.

Cette étude met en évidence que le caractère multimodal des compositions des ensembles d'amas de taille n dans un co-dépôt s'observe pour une gamme de taille plus large ($3 \leq n \leq 18$) lorsque $V = 0$ que dans le cas $\tau > 0$ pour lequel la bimodalité s'observe uniquement pour $10 \leq n \leq 19$ (§ 6.2.3).

Annexe H

DIAGRAMME DE BIMODALITÉ À L'AIDE D'UN AJUSTEMENT

Pour déterminer si une distribution est bimodale, il est possible de procéder par une méthode d'ajustement [68]. La démarche consiste à réaliser successivement deux ajustements de la DEC : un premier ajustement à l'aide d'une fonction monomodale et un deuxième à l'aide d'une fonction bimodale. Si l'ajustement réalisé à l'aide de la fonction bimodale est meilleur que celui réalisé à l'aide de la fonction monomodale, la distribution est alors considérée comme étant bimodale.

Il faut dans un premier temps déterminer les fonctions à utiliser pour l'ajustement. A haute température, la DEC peut être modélisée à l'aide d'une fonction gaussienne :

$$G[x, \mu, \sigma] = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (\text{H.1})$$

où μ est la moyenne de la gaussienne et σ^2 représente la variance.

Pour prendre en compte le caractère discret de la DEC (relativement aux concentrations nominales) et le fait que la concentration nominale est bornée entre 0 et 1, nous utilisons la fonction monomodale suivante :

$$f_{mono}[c, \mu, \sigma] = \frac{\int_{x=c-1/(2n)}^{c+1/(2n)} G[x, \mu, \sigma] dx}{\int_{x=0}^1 G[x, \mu, \sigma] dx}. \quad (\text{H.2})$$

Ainsi f_{mono} vérifie $\sum_c f_{mono}[c, \mu, \sigma] = 1 \forall (\mu, \sigma^2)$. La fonction (H.2) s'exprime alors :

$$f_{mono}[c, \mu, \sigma] = \frac{Erf\left[\frac{1}{\sqrt{2\sigma}}\left(c - \mu + \frac{1}{2n}\right)\right] - Erf\left[\frac{1}{\sqrt{2\sigma}}\left(c - \mu - \frac{1}{2n}\right)\right]}{Erf\left[\frac{1}{\sqrt{2\sigma}}\left(1 - \mu + \frac{1}{2n}\right)\right] + Erf\left[\frac{1}{\sqrt{2\sigma}}\left(\mu + \frac{1}{2n}\right)\right]}. \quad (\text{H.3})$$

La fonction bimodale doit permettre de simuler les deux modes de la DEC. Le mode de haute concentration est un mode pur A (de concentration nominale $c = 1$) qui peut être simulé à l'aide d'un symbole de Kronecker $\delta_{c,1}$ qui vaut 1 si $c = 1$ et 0 autrement.

Nous simulons le mode de faible concentration à l'aide d'une fonction gaussienne pour que la fonction bimodale puisse également rendre compte de la DEC à haute température. La fonction bimodale est alors une somme pondérée du symbole de Kronecker et de la fonction monomodale :

$$f_{bi} [c, p_1, \mu_1, \sigma_1] = p_1 f_{mono} [c, \mu_1, \sigma_1] + (1 - p_1) \delta_{c,1}, \quad (\text{H.4})$$

où p_1 correspond au poids statistique du mode de faible concentration. Cette fonction bimodale vérifie bien $\sum_c f_{bi} [c, \mu, \sigma] = 1$ quels que soient $\forall (p_1, \mu_1, \sigma_1^2)$. Nous réalisons les ajustements à l'aide la fonction FindFit de Mathematica. Nous déterminons le rapport des écarts quadratiques moyens :

$$X = \frac{\sum_c (f_{bi} [c, p_1, \mu_1, \sigma_1] - DEC [c])^2}{\sum_c (f_{mono} [c, \mu, \sigma] - DEC [c])^2}. \quad (\text{H.5})$$

X doit être inférieur ou égal à 1 car l'ajustement par la fonction bimodale peut toujours être au moins aussi bon que l'ajustement par la fonction monomodale, puisqu'il suffit d'imposer $p_1 = 1$ pour que :

$$f_{bi} [c, p_1 = 1, \mu_1, \sigma_1] = f_{mono} [c, \mu_1, \sigma_1]. \quad (\text{H.6})$$

La figure H.1 montre que X croît de manière monotone avec la température et tend vers 1 lorsque la température devient suffisamment importante. Cela montre bien que pour une concentration nominale donnée, plus la température est faible plus la DEC a un caractère bimodal. Nous définissons alors un X_{lim} en dessous duquel nous considérons que la distribution est bimodale.

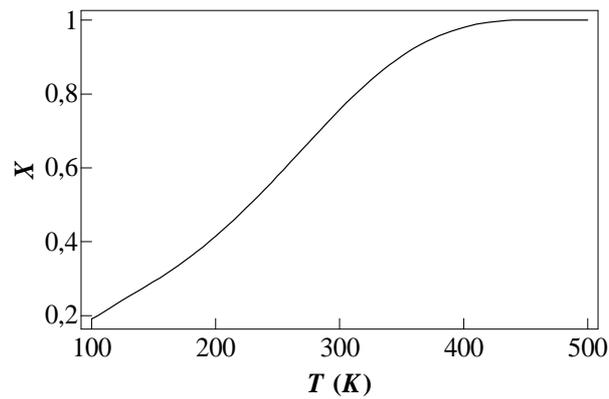


FIG. H.1: Evolution du paramètre X en fonction de la température. $c = 0,5$, $n = 10$, $\tau = 46$ meV, $V = -30$ meV.

La figure *H.2* montre la température limite de bimodalité obtenue pour deux valeurs de X_{lim} . Avec ce nouveau critère de bimodalité il n'y a pas de bimodalité pour les faibles concentrations nominales car, bien qu'il y ait un minimum local, la bimodalité est négligeable (Fig. 3.31). La température limite de bimodalité augmente avec la concentration nominale jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour une concentration proche de 0,9, puis elle diminue. Un changement de la valeur de X_{lim} entraîne un décalage de la température limite. Plus X_{lim} est faible plus la température limite est faible.

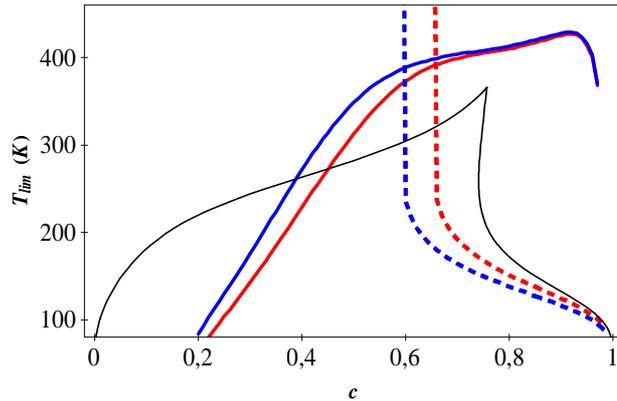


FIG. H.2: Diagramme de bimodalité obtenu selon les critères : présence d'un minimum local dans la DEC (continu noir), $X = X_{\text{lim}}$ (continu de couleur), $D = D_{\text{lim}}$ (tireté de couleur). $X_{\text{lim}} = 0,8$ (rouge), $X_{\text{lim}} = 0,9$ (bleu), $D_{\text{lim}} = 2$ (bleu), $D_{\text{lim}} = 1,5$ (rouge). $n = 10$, $\tau = 46$ meV, $V = -30$ meV.

Il est possible de rajouter un critère supplémentaire pour s'assurer que l'écart entre les moyennes des deux modes est suffisamment important par rapport à leur largeur [69, 94].

On introduit alors le paramètre $D = \frac{\sqrt{2}|\mu_1 - \mu_2|}{\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}}$ qui s'écrit pour notre système :

$$D = \frac{\sqrt{2}(1 - \mu_1)}{\sigma_1}. \quad (\text{H.7})$$

Les deux modes sont considérés distincts si $D > D_{\text{lim}}$. La figure H.2 montre la température limite pour laquelle ce critère est vérifié en considérant deux valeurs de D_{lim} . Aux faibles concentrations nominales, les deux modes sont distincts quelle que soit la température. En revanche, aux fortes concentrations nominales, cela est le cas seulement pour les faibles températures. Plus D_{lim} est élevé plus la température limite est faible. Aux fortes concentrations nominales, ces températures limites coïncident avec celles obtenues avec le critère du minimum local, puisqu'il n'y a alors pas de minimum local lorsque les deux modes ne sont pas distincts.

Annexe I

ENTROPIE CVM DU CO-DÉPÔT

Soient M chaînes constituées de N sites. Pour déterminer la fonctionnelle de l'entropie associée aux taux de couverture et aux densités de paire $\{\theta_X, C_{XY}\}$ (qui doivent vérifier les contraintes imposées par (4.16), (4.17) et (4.18)), il faut déterminer le nombre Ω_M de configurations vérifiant $\{\theta_X, C_{XY}\}$. On considère l'ensemble des $p^{ième}$ sites des M chaînes sur lesquels il y a $\theta_A M$ atomes A , $\theta_B M$ atomes B et $\theta_L M = (1 - \theta_A - \theta_B) M$ lacunes. Il s'agit maintenant de remplir les sites suivants de sorte que les densités de paires $\{C_{XY}\}$ soient vérifiées.

Le nombre de configurations pour placer $C_{AA} M$ atomes A sur les sites $p + 1$ des $\theta_A M$ chaînes ayant un atome A sur le site p est égal à $\binom{\theta_A M}{C_{AA} M}$. Il y a $\binom{(\theta_A - C_{AA}) M}{C_{AB} M}$ possibilités pour placer $C_{AB} M$ atome B sur les sites $p + 1$ des $(\theta_A - C_{AA}) M$ chaînes ayant un atome A sur le site p et dont le site $p + 1$ n'est pas encore occupé par un atome. $C_{AL} M$ lacunes sont ensuite placées sur les sites $p + 1$ des $C_{AL} M$ chaînes ayant un atome A sur le site p et dont le site $p + 1$ est libre.

Quel que soit X (A , B ou L), le nombre total de manières de répartir les atomes sur les sites $p + 1$ des chaînes ayant un atome X sur le site p vaut :

$$\binom{\theta_X M}{C_{XA} M} \binom{(\theta_X - C_{XA}) M}{C_{XB} M}. \quad (\text{I.1})$$

Le nombre total de manières d'occuper les sites $p + 1$ est donc égal à :

$$\prod_{X=\{A,B,L\}} \binom{\theta_X M}{C_{XA} M} \binom{(\theta_X - C_{XA}) M}{C_{XB} M}. \quad (\text{I.2})$$

Du fait de la contrainte de symétrie (4.16), l'ensemble des sites $p + 1$ vérifie bien les taux de couverture (*i.e.* qu'il y a $\theta_A M$ atomes A , $\theta_B M$ atomes B et $\theta_L M = (1 - \theta_A - \theta_B) M$ lacunes sur ces sites). Il est alors possible de remplir les sites suivants selon le même principe. Le nombre total de manière de remplir les M chaînes vaut donc :

$$\Omega_M = \left(\prod_{X=\{A,B,L\}} \binom{\theta_X M}{C_{XA} M} \binom{(\theta_X - C_{XA}) M}{C_{XB} M} \right)^N. \quad (\text{I.3})$$

A l'aide des relations (4.16), (4.17) et (4.18), l'entropie d'une chaîne normalisée par le nombre de sites d'une chaîne $S = \frac{k_B \ln \Omega_M}{M \times N}$ s'écrit :

$$S = k_B \left(\sum_{X=A,B,L} \theta_X \ln \theta_X + \sum_{\substack{X=A,B,L \\ Y=A,B,L}} \theta_{XY} \ln \theta_{XY} \right). \quad (\text{I.4})$$

Annexe J

SIMPLIFICATION DES ÉQUATIONS CVM

J.1 Résolution à partir de (μ_A, μ_B) ou de (θ_A, θ_B)

Nous avons cherché à réécrire le système (4.22) pour obtenir une expression analytique donnant les concentrations de paires en fonction de (μ_A, μ_B) ou (θ_A, θ_B) uniquement. Malheureusement nos tentatives ont été infructueuses étant donné que nous avons toujours obtenu une équation d'ordre supérieur ou égal à 4 que nous ne savons pas résoudre analytiquement. Par exemple, pour (θ_A, θ_B) fixé, nous arrivons à réduire le système (4.22) à une seule équation contenant seulement une inconnue :

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{\theta - 1/2}{|\theta - 1/2|} \sqrt{(1 - 2C_{AL} - 2C_{BL})^2 - 4 \left(x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\frac{V}{2k_B T}} \right)}, \quad (\text{J.1})$$

où $x_{XL} = C_{XL}e^{-\frac{V_{XX}}{2k_B T}}$ et

$$C_{BL} = \frac{2x_{AL}\theta_B}{x_{AL}e^{-\frac{V-V_{BB}}{2k_B T}}(C_{AL}-\theta_A+\theta_B) + \sqrt{e^{\frac{-V_{BB}}{k_B T}} \left(4(\theta_A - C_{AL})\theta_B + e^{\frac{V}{k_B T}}(C_{AL} - \theta_A + \theta_B)^2 \right)}}.$$

Il est alors nécessaire d'utiliser une résolution numérique. Cette résolution est effectuée à l'aide de la fonction FindRoot de mathematica 8. Dans l'ensemble canonique (*i.e.* en fixant (θ_A, θ_B)), la résolution converge bien mais dans l'ensemble p-GC (*i.e.* en fixant (μ_A, μ_B)), la résolution numérique diverge (à moins d'avoir une valeur initiale très proche de la valeur d'équilibre. La résolution dans l'ensemble p-GC est plus difficile car pour déterminer les densités de paire il faut utiliser les 5 équations du système (4.22), alors que dans l'ensemble canonique, les 3 premières équations suffisent. Les 2 dernières équations ne servent qu'à déterminer les potentiels chimiques. Dans l'ensemble p-GC, une méthode itérative [87, 88] doit permettre de résoudre numériquement l'équilibre CVM. Nous n'avons cependant pas utilisé ces méthodes car l'approche par dénombrement nous permet de déterminer la microstructure

d'équilibre dans l'ensemble p-GC.

J.2 Résolution à partir de (C_{AL}, C_{BL})

Nous avons montré qu'il suffit que 2 densités de paire soient fixées pour que toutes les densités de paire et les taux de couverture soient fixés. Il est possible d'obtenir une expression analytique de toutes ces densités de paire en fonction de C_{AL} et C_{BL} . La formule (J.1) permet de déterminer θ en fonction de (C_{AL}, C_{BL}) . Les autres densités de paire sont ensuite déduites du système suivant en notant que $C_T = C_{AL} + C_{BL}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{AA} = (\theta - C_T) \frac{x_{AL}^2}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}, \\ C_{BB} = (\theta - C_T) \frac{x_{BL}^2}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}, \\ C_{AB} = (\theta - C_T) \frac{x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}, \\ \theta_A = (\theta - C_T) \frac{x_{AL}^2 + x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}} + C_{AL}, \\ \theta_B = (\theta - C_T) \frac{x_{BL}^2 + x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}} + C_{BL}. \end{array} \right. \quad (\text{J.2})$$

J.3 Résolution à partir de $(C_T, \theta, \mu_A, \mu_B)$

Il est également possible d'exprimer toutes les densités de paire en fonction de C_T , θ et des potentiels chimiques à partir du système (4.22). Nous obtenons :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{AL} = C_T \frac{e^{\beta \mu_A}}{e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B}} \pm \frac{e^{\beta \frac{\mu_A + \mu_B}{2}} \sqrt{\theta(e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B})(1 - \theta - C_T)^2 - C_T^2(1 - \theta)}}{(e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B})\sqrt{1 - \theta}}, \\ C_{BL} = C_T \frac{e^{\beta \mu_B}}{e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B}} \mp \frac{e^{\beta \frac{\mu_A + \mu_B}{2}} \sqrt{\theta(e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B})(1 - \theta - C_T)^2 - C_T^2(1 - \theta)}}{(e^{\beta \mu_A} + e^{\beta \mu_B})\sqrt{1 - \theta}}, \\ \theta_A = (\theta - C_T) \frac{x_{AL}^2 + x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}} + C_{AL}, \\ \theta_B = (\theta - C_T) \frac{x_{BL}^2 + x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}}{x_{AL}^2 + x_{BL}^2 + 2x_{AL}x_{BL}e^{\beta V}} + C_{BL}, \\ C_{AA} = (\theta - C_T) \frac{C_{AL}^2 e^{-\beta V_{AA}}}{C_{AL}^2 e^{-\beta V_{AA}} + C_{BL}^2 e^{-\beta V_{BB}} + 2C_{AL}C_{BL}e^{-\beta V_{AB}}}, \\ C_{BB} = (\theta - C_T) \frac{C_{BL}^2 e^{-\beta V_{BB}}}{C_{AL}^2 e^{-\beta V_{AA}} + C_{BL}^2 e^{-\beta V_{BB}} + 2C_{AL}C_{BL}e^{-\beta V_{AB}}}, \\ C_{AB} = \theta_A - C_{AA} - C_{AL}, \end{array} \right. \quad (\text{J.3})$$

où nous rappelons que $x_{XL} = C_{XL} e^{-\frac{V_{XX}}{2k_B T}}$. Nous voyons qu'il y a deux solutions possibles.

La bonne solution est la solution qui donne la plus faible énergie libre 4.21. Ainsi, dans

l'ensemble p-GC la résolution de (4.12) et (4.14) permet de déterminer θ et C_T en fonction de (μ_A, μ_B) , le système (J.3) permet d'en déduire toutes les concentrations de paire.

Annexe K

MICROSTRUCTURE D'ÉQUILIBRE D'UN MONO-DÉPÔT

K.1 Equations d'équilibre

Le cas d'un mono-dépôt infini a déjà été largement étudié. Nous présentons ici les principales équations qui régissent l'équilibre d'un dépôt d'atomes X d'énergie de liaison V_{XX} . Ces résultats se retrouvent dans les publications suivantes : [34, 35, 79, 86].

L'espace disponible pour un amas de taille n dépend de la densité totale d'amas C_T^X et du taux de recouvrement $\theta_{X,p}$ du monodépôt :

$$D_n^X = (1 - \theta_{X,p}) \left(1 - \frac{C_T^X}{1 - \theta_{X,p}} \right)^{n+1}. \quad (\text{K.1})$$

Les distributions de la phase atomique C_n^X et des amas lacunaires $C_n^{X,V}$ sont données par :

$$C_n^X = \frac{C_T^{X^2}}{\theta_{X,p}} \left(1 - \frac{C_T^X}{\theta_{X,p}} \right)^{n-1} = D_n^X Z_n^X, \quad (\text{K.2})$$

$$C_n^{X,L} = \frac{C_T^{X^2}}{1 - \theta_{X,p}} \left(1 - \frac{C_T^X}{1 - \theta_{X,p}} \right)^{n-1} = D_n^X Z_n^X. \quad (\text{K.3})$$

La densité totale d'amas d'équilibre dépend du taux de recouvrement total par la relation suivante :

$$C_T^X = \frac{1 - \sqrt{1 + 4\theta_{X,p}(1 - \theta_{X,p})(e^{-\beta V_{XX}} - 1)}}{2(1 - e^{-\beta V_{XX}})}. \quad (\text{K.4})$$

Mentionnons que les relations (K.2) et (K.3), déduites d'une minimisation selon les , sont encore valables pour θ et C_T^X donnés même quand C_T^X ne suit pas l'équation d'équilibre (K.4). Ces relations correspondent alors à un équilibre contraint par la donnée de C_T^X .

Le potentiel chimique μ_X s'exprime en fonction de C_T^X et $\theta_{X,p}$:

$$\mu_X = V_{XX} + k_B T \ln \frac{1 - C_T^X / \theta_{X,p}}{1 - C_T^X / (1 - \theta_{X,p})}. \quad (\text{K.5})$$

La CVM peut également être appliquée au monodépôt et donne le système d'équation suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_T^{X^2}}{(\theta_{X,p} - C_T^X)(1 - \theta_{X,p} - C_T^X)} = e^{\beta V_{XX}}, \\ \frac{C_T^{X^2}(1 - \theta_{X,p})}{\theta_{X,p}(1 - \theta_{X,p} - C_T^X)^2} = e^{\beta \mu_X}. \end{array} \right. \quad (\text{K.6})$$

L'ensemble de ces résultats peut également être retrouvé à partir des résultats obtenus pour un nanofil AB de dimension finie en faisant tendre la longueur du nanofil vers l'infini et en remplaçant l'espèce A par l'espèce X et l'espèce B par des lacunes.

K.2 Propriétés d'un monodépôt

La figure K.1 présente l'isotherme $\theta[\mu_X]$ et la fragmentation $C_T[\theta]$ pour un monodépôt à trois températures différentes. Le principal paramètre qui influence ces courbes est βV_{XX} qui fixe la raideur de l'isotherme et la forme de la courbe $C_T[\theta]$. Plus βV_{XX} est négatif (*i.e.* plus un système est cohésif ou plus la température est faible), plus l'isotherme est raide, et plus la fragmentation est faible. Il est intéressant de noter que ces courbes sont parfaitement symétriques. L'isotherme présente une symétrie centrale de centre $(\theta = 1/2, \mu_X = 2V_{XX})$ alors que la courbe $C_T[\theta]$ présente un axe de symétrie en $\theta = 0,5$. On peut noter que le centre de symétrie de l'isotherme est un point invariant avec la température.

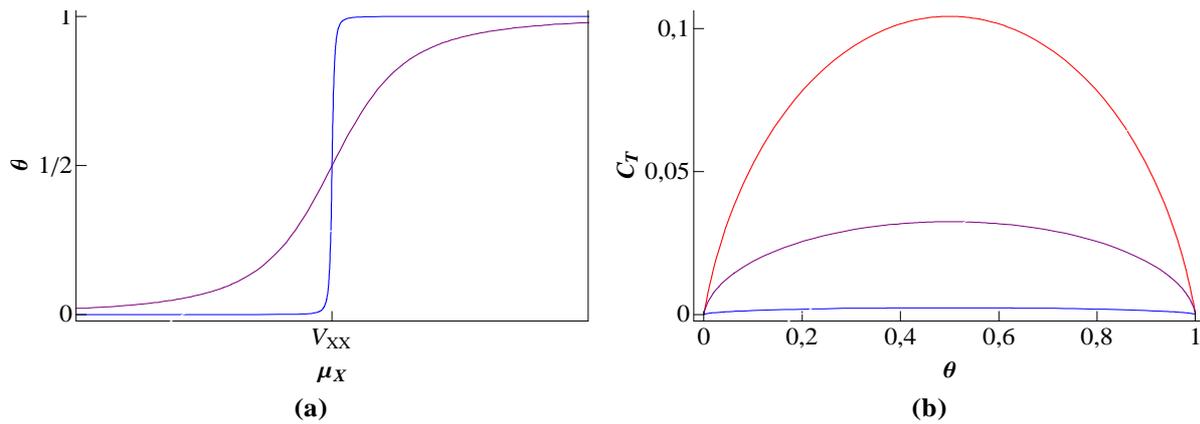


FIG. K.1: Isotherme $\theta[\mu_X]$ (a) et évolution de la densité totale d'amas C_T avec le taux de recouvrement (b) pour un monodépôt à trois températures. $T = 400$ K (rouge), $T = 200$ K (magenta), $T = 100$ K (bleu). $V_{AA} = -92$ meV.

La figure K.2 présente la distribution en taille des amas pour un monodépôt. Quelle que soit la taille n considérée, la densité d'amas constitués de n atomes est nulle en $\theta = 0$. Elle croît avec une augmentation du taux de recouvrement jusqu'à passer par un maximum pour ensuite diminuer et tendre vers 0 lorsque θ tend vers 1 (Fig. K.2a). Plus n est petit plus le taux de recouvrement pour lequel C_n est maximal est faible. Les densités d'amas lacunaires et d'amas atomiques sont symétriques par rapport à θ .

Quel que soit le taux de recouvrement, C_n décroît selon une loi de puissance avec n . Il est donc impossible d'obtenir une distribution en taille homogène dans un formalisme sur réseau rigide. L'expérience montre qu'il est possible que C_n passe par un maximum pour $n > 1$ [70] ce que ne peut pas expliquer notre modèle. Mirabella a montré que la prise en compte d'interactions élastiques dans le modèle énergétique permet d'expliquer la présence d'un maximum [89].

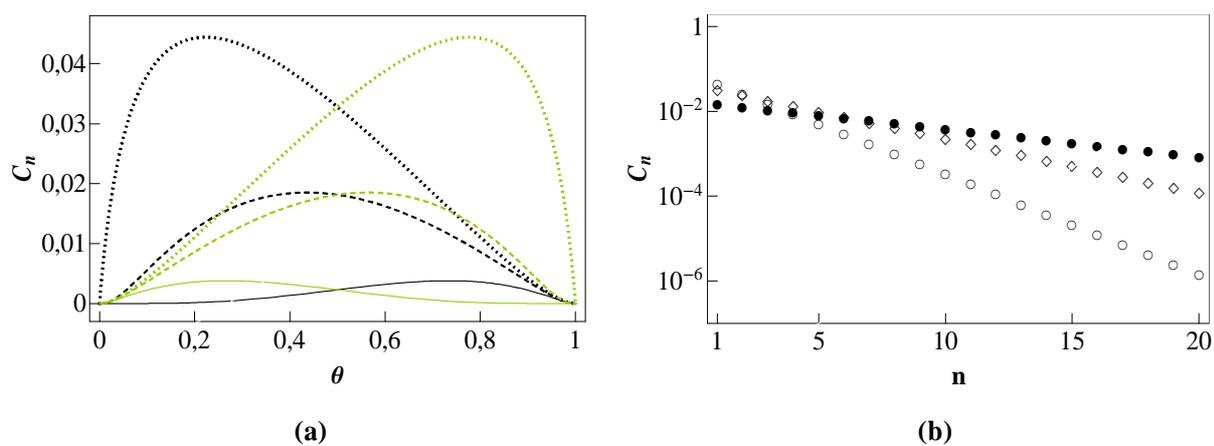


FIG. K.2: Evolution de la densité d'amas C_n atomique (noir) et lacunaire C_n^L (vert) avec le taux de recouvrement (a) et de C_n avec n (b). (a) : $n = 1$ (pointillé), $n = 3$ (tireté), $n = 10$ (continu). (b) : $\theta = 0,25$ (cercle), $\theta = 0,5$ (losange), $\theta = 0,75$ (point). $T = 500$ K, $V_{AA} = -92$ meV.

Annexe L

ETUDE DES MODES DE LA DISTRIBUTION EN TAILLE D'AMAS

Nous avons montré que la distribution en taille d'amas est décrite par la relation suivante :

$$C_n = A_1 [n] + A_2 [n], \quad (\text{L.1})$$

où $A_1 [n] = (1 - \theta) p_{L|L}^2 a_1 q_1^{n-1}$ et $A_2 [n] = (1 - \theta) p_{L|L}^2 a_2 q_2^{n-1}$. Nous voulons étudier la contribution de A_1 et A_2 sur C_n .

D'après (1.25) et (6.1) :

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{S_2 + \sqrt{\Delta_1}}{S_2 - \sqrt{\Delta_1}}. \quad (\text{L.2})$$

S_2 étant positif, $\frac{q_1}{q_2} > 1$ et l'atténuation de $A_2 [n]$ avec n est plus importante que celle de $A_1 [n]$ quels que soient les paramètres énergétiques du système. En posant $x = e^{\beta(-2\tau + \Delta\mu)}$, la relation (L.2) se réécrit :

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{x + 1 + \sqrt{4x e^{2\beta V} + (x - 1)^2}}{x + 1 - \sqrt{4x e^{2\beta V} + (x - 1)^2}}. \quad (\text{L.3})$$

Cette relation montre que pour un système (V, τ, T) donné, $\frac{q_1}{q_2}$ ne dépend que de $\Delta\mu$. En dérivant $\frac{q_1}{q_2}$ en fonction de x , il est aisé de montrer que $\frac{q_1}{q_2}$ est minimal pour $x = 1$, c'est à dire pour $\Delta\mu = 2\tau$. Ainsi pour un système donné, la valeur minimal de $\frac{q_1}{q_2}$ vaut $\frac{1+e^{\beta V}}{1-e^{\beta V}}$ en $\Delta\mu = 2\tau$. Pour le système étudié ici (*i.e.* $T = 500$ K, $V = -30$ meV), $\frac{q_1}{q_2} \approx 3$. La figure L.1a montre que $\frac{q_1}{q_2}$ est symétrique par rapport à $\Delta\mu = 2\tau$ (*i.e.* $\frac{q_1}{q_2} [\Delta\mu = 2\tau + y] = \frac{q_1}{q_2} [\Delta\mu = 2\tau - y]$) et croît lorsque $\Delta\mu$ s'éloigne de 2τ .

Le rapport $\frac{A_1[n=1]}{A_2[n=1]}$ vaut $\frac{a_1}{a_2} = \frac{S_0 \sqrt{\Delta_1 + \Delta_0}}{S_0 \sqrt{\Delta_1 - \Delta_0}}$. S_0 étant toujours positif, le signe de Δ_0 détermine si $\frac{a_1}{a_2}$ est supérieur à 1 ou pas. La figure L.1b montre qu'à cette température, $\frac{a_1}{a_2} > 1$ quel que soit $\Delta\mu$. $\frac{a_1}{a_2}$ est minimum pour $\Delta\mu \approx \tau$ et vaut alors 1,54. Pour $\tau < \Delta\mu < 2\tau$, $\frac{a_1}{a_2} < 5$, ce

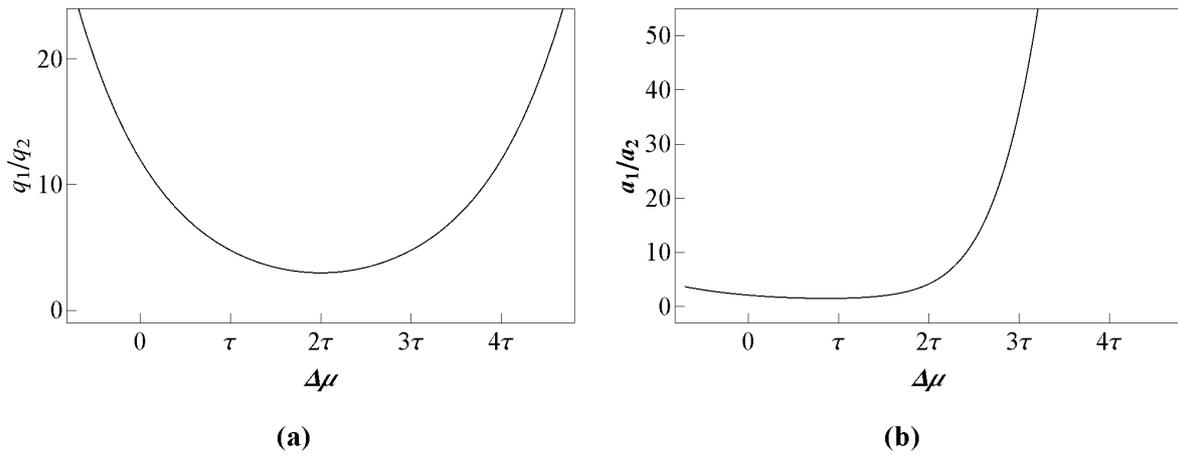


FIG. L.1: Evolution de q_1/q_2 (a) et de a_1/a_2 (b) en fonction de $\Delta\mu$. $T = 500$ K, $V = -30$ meV et $\tau = 46$ meV.

qui indique que A_2 a une influence faible mais non négligeable sur la densité de monomères dans une gamme relativement large en $\Delta\mu$.

La contribution de A_2 sur la distribution en taille d'amas est négligeable sauf pour les monomères et les amas de très petites tailles et ce quelle que soit la valeur de $\Delta\mu$.

Annexe M

ÉTATS DE BASE D'UN CO-DÉPÔT

L'objectif de cette annexe est de déterminer les états de base d'un co-dépôt. Nous utilisons les équations de la CVM (4.22) écrites de la manière suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_{AL}^2}{C_{AA}C_{LL}} = e^{\frac{V_{AA}}{k_B T}}, \\ \frac{C_{BL}^2}{C_{BB}C_{LL}} = e^{\frac{V_{BB}}{k_B T}}, \\ \frac{C_{AB}^2}{C_{AA}C_{BB}} = e^{\frac{2V}{k_B T}}, \\ \frac{C_{AA}}{\theta_A} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = e^{\frac{\mu_A - V_{AA}}{k_B T}}, \\ \frac{C_{BB}}{\theta_B} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = e^{\frac{\mu_B - V_{BB}}{k_B T}}. \end{array} \right. \quad (\text{M.1})$$

Les interactions de paires étant attractives, $V_{AA} < 0$ et $\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{V_{AA}}{k_B T}} = 0$. Donc d'après la première équation de (M.1), $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{AL}^2}{C_{AA}C_{LL}} = 0$. Une concentration ne pouvant être supérieure à 1, $C_{AA} \leq 1$ et $C_{LL} \leq 1$, $\lim_{T \rightarrow 0} C_{AL} = 0$.

De même, la deuxième et la troisième équation de (M.1) conduisent à $\lim_{T \rightarrow 0} C_{BL} = 0$ et $\lim_{T \rightarrow 0} C_{AB} = 0$. A l'aide du système (4.18), on en déduit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = \lim_{T \rightarrow 0} C_{AA}, \\ \lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = \lim_{T \rightarrow 0} C_{BB}, \\ \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = \lim_{T \rightarrow 0} C_{LL}. \end{array} \right. \quad (\text{M.2})$$

D'après la quatrième équation de (M.1), $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{AA}}{\theta_A} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = \lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{\mu_A - V_{AA}}{k_B T}}$. Il faut alors distinguer deux cas :

- si $\mu_A - V_{AA} < 0$, $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{AA}}{\theta_A} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = 0$. Or $\frac{\theta_L}{C_{LL}} \geq 1$, ce qui implique $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{AA}}{\theta_A} = 0$. De plus $\theta_A \leq 1$ d'où $\lim_{T \rightarrow 0} C_{AA} = 0$. Donc d'après (M.2), $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 0$.
- si $\mu_A - V_{AA} > 0$, $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_{AA}}{\theta_A} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = +\infty$. Or $\frac{C_{AA}}{\theta_A} \geq 1$, ce qui implique $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\theta_L}{C_{LL}} = +\infty$. De plus $\theta_L \leq 1$ d'où $\lim_{T \rightarrow 0} C_{LL} = 0$. Donc d'après (M.2), $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0$.

De manière équivalente, la cinquième équation de (M.1) permet de montrer que :

$$\begin{cases} \mu_B - V_{BB} < 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 0, \\ \mu_B - V_{BB} > 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0. \end{cases} \quad (\text{M.3})$$

Enfin, en combinant la quatrième et la cinquième équation de (M.1) nous obtenons l'équation suivante : $\frac{C_{AA}}{\theta_A} \frac{\theta_B}{C_{BB}} = e^{\frac{(\mu_A - V_{AA}) - (\mu_B - V_{BB})}{k_B T}}$ conduit à :

$$\begin{cases} \mu_B - V_{BB} < \mu_A - V_{AA} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 0, \\ \mu_B - V_{BB} > \mu_A - V_{AA} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 0. \end{cases} \quad (\text{M.4})$$

Tous les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau suivant :

	$\mu_A - V_{AA} < 0$ $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 0$	$\mu_A - V_{AA} > 0$ $\Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0$
$\mu_B - V_{BB} < 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 0$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 1$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 1$
$\mu_B - V_{BB} > 0 \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \theta_L = 0$	$\lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 1$	$\mu_B - V_{BB} > \mu_A - V_{AA}$ $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_B = 1$
		$\mu_B - V_{BB} < \mu_A - V_{AA}$ $\lim_{T \rightarrow 0} \theta_A = 1$

TAB. M.1: Etats de base du co-dépôt

Ainsi dans l'ensemble p-GC, à $T = 0$ K la chaîne est nécessairement pure en un élément (A , B ou L).

Lorsqu'il y a une transition de phase pour un système infini, des états inaccessibles à l'ensemble p-GC sont accessibles à l'ensemble canonique. Or pour un chaîne infinie, il y a une transition de phase à $T = 0$ K il faut donc étudier en détail les états de base de l'ensemble canonique. Un état de base correspond à une configuration de plus basse énergie, la liaison de deux amas conduit à un gain d'énergie, donc il ne peut pas y avoir deux amas. L'état de base du co-dépôt correspond à l'état de base d'un amas que nous avons étudié en détail dans la section 3.2.2.1 et correspond à une configuration cœur coquille si $|V| < \tau$ et à une configuration de type Janus si $|V| > \tau$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Van HOVE : Quelques propriétés générales de l'intégrale de configuration d'un système de particules avec interaction. *Physica*, 15:951, 1949.
- [2] M. BRIKI, J. CREUZE, F. BERTHIER et B. LEGRAND : Superficial phase transitions in nanoalloys. *Solid State Phenomena*, 658:172, 2011.
- [3] H. Ch. WEISSKER et C. MOTTET : Optical properties of pure and core-shell noble-metal nanoclusters from TDDFT : The influence of the atomic structure. *Physical Review B*, 84:165443, 2011.
- [4] J. CREUZE : *Ségrégation et transitions de phase dans les alliages bimétalliques : du massif aux nanoparticules*. HDR. Mémoire d'HDR, Université Paris-Sud, 2011.
- [5] P. WYNBLATT et R. C. KU : *Interfacial Segregation*. AMS, Metals Park, OH, USA, 1979.
- [6] J. CREUZE, I. BRAEMS, F. BERTHIER, C. MOTTET, G. TRÉGLIA et B. LEGRAND : Model of surface segregation driving forces and their coupling. *Physical Review B*, 78:075413, 2008.
- [7] P. GAMBARDILLA, A. DALLMEYER, K. MAITI, M. C. MALAGOLI, W. EBERHARDT, K. KERN et C. CARBONE : Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chain. *Nature*, 416:301, 2002.
- [8] W. ESSOLAANI, F. PICAUD, C. RAMSEYER, P. GAMBARDILLA, M. SAÏD, D. SPANJAARD et M.C. DESJONQUÈRES : Formation of one-dimensional ordered alloy at step edges : An atomistic study of the (2 x 1) Ni/Pt alloy on the Pt(997) surface. *Surface Science*, 605:917, 2011.
- [9] C. BINNS, M. G. BARTHES-LABROUSSE et C. NORRIS : Charge density waves in quasi-one-dimensional thallium over layers. *J. Phys. C*, 17:1465–1472, 1984.
- [10] P. NITA, M. JALOCHOWSKI, M. KRAWIEC et A. STEPNIAK : One-dimensional diffusion of Pb atoms on the Si(553)-Au surface. *Physical review letters*, 107, 2011.

- [11] C. TEGENKAMP, T. OHTA, J. L. MCCHESENEY, H. DIL, E. ROTENBERG, H. PFNÜR et K. HORN : Coupled Pb chains on Si(557) : origin of one-dimensional conductance. *Physical review letters*, 100, 2008.
- [12] C. BLUMENSTEIN, J. SCHÄFER, M. MORRESI, S. MIETKE, R. MATZDORF et R. CLAESSEN : Symmetry-breaking phase transition without Peierls mechanism in conducting monoatomic chain. *Physical Review Letter*, 107:165702, 2011.
- [13] A. I. YANSON, G. RUBIO-BOLLINGER, H. E. van den BROM, N. AGRAIT et J. M. van RUITENBEEK : Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature*, 395:783, 1998.
- [14] H. OHNISHI, Y. KONDO et K. TAKAYANAGI : Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395:780, 1998.
- [15] Rémi ZOUBKOFF : *Mécanismes de formation, et propriétés électroniques de fils de section atomique d’Au et de Pt*. Thèse de doctorat, Université de la méditerranée Aix-Marseille II, 2010.
- [16] P. A. IGNATIEV, N. N. NEGULYAEV, L. NIEBERGALL, H. HASHEMI, W. HERGERT et V. S. STEPANYUK : Electronic structure and magnetism of monatomic one-dimensional metal nanostructures on metal surfaces. *Physica status solidi B*, 247:2537, 2010.
- [17] J. LAGOUTE, C. NACCI et S. FOLSCH : Doping of monatomic Cu chains with single Co atoms. *Physical Review Letters*, 98:146804, 2007.
- [18] S. FOLSCH, P. HYLDGAARD, R. KOCH et K. H. PLOOG : Quantum confinement in monatomic Cu chains on Cu(111). *Physical Review Letters*, 92:056803, 2004.
- [19] Jun-Wei LUO, Lijun ZHANG et Alex ZUNGER : Absence of intrinsic spin splitting in one-dimensional quantum wires of tetrahedral semiconductors. *Physical Review B*, 84:121303(R), 2011.
- [20] C. THELANDER, P. AGARWAL, S. BRONGERSMA, J. EYMERY, L. F. FEINER, A. FORCHEL, M. SCHEFFLER, W. RIESS, B. J. OHLSSON, U. GÖSELE et L. SAMUELSON : Nanowire-based onedimensional electronics. *Materials Today*, 9 (10):28–35, 2006.
- [21] J. KÜBLER : Engineering magnets on the atomic scale. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15:V21, 2003.

- [22] N. C. PANOIU et R. M. OSGOOD : Subwavelength nonlinear plasmonic nanowire. *Nano Letters*, 4:2427, 2004.
- [23] N. NAYYAR, A. KABIR, V. TURKOWSKI et T.S. RAHMAN : Transition metal impurity-induced generation of plasmonic collective modes in small gold clusters. *arXiv*, 2012.
- [24] J. A. STROSCIO, F. TAVAZZA, J. N. CRAIN, R. J. CELOTTA et A. M. CHAKA : Electronically induced atom motion in engineered CoCu nanostructures. *Nature*, 313:948, 2006.
- [25] C. WOLVERTON, V. OZOLINS et A. ZUNGER : First-principles theory of short-range order in size-mismatched metal alloys : Cu-Au, Cu-Ag, and Ni-Au. *Physical Review B*, 57:4332, 1998.
- [26] H.W. SHENG, J.H. HE et E. MA : Molecular dynamics simulation studies of atomic-level structures in rapidly quenched Ag-Cu nonequilibrium alloys. *Physical Review B*, 65:184203, 2002.
- [27] R. A. ENRIQUE, K. NORDLUND, R. S. AVERBACK et P. BELLON : Simulations of dynamical stabilization of Ag-Cu nanocomposites by ion-beam processing. *Journal of Applied Physics*, 93:2917, 2003.
- [28] Y. LIU et P. WYNBLATT : On the existence of surface miscibility gaps in Cu-Ag alloys. *Surface Science*, 241:L21, 1991.
- [29] F. DUCASTELLE : *Order and phase stability in alloys*. North Holland, 1991.
- [30] H.A. KRAMERS et G.H. WANNIER : Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I. *Physical Review*, 60:252, 1941.
- [31] E. ISING : Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31:253, 1925.
- [32] R. KIKUCHI : A theory of cooperative phenomena. *Physical review*, 1950.
- [33] T. ANTAL, M. DROZ et Z. RACZ : Probability distribution of magnetization in the one-dimensional Ising model : Effects of boundary conditions. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 37:1465, 2004.
- [34] M. B. YILMAZ et M. ZIMMERMANN : Exact cluster size distribution in the one-dimensional Ising model. *Physical Review E*, 71:026127, 2005.

- [35] S. I. DENISOV et P. HÄNGGI : Domain statistics in a finite Ising chain. *Physical Review E*, 71:046137, 2005.
- [36] B. I. FUKS et M. I. VASILEVSKIY : Short-range order in a 1D substitutional solid solution. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 3:7133–7138, 1991.
- [37] R. BOTET, R. JULLIEN et M. KOLB : Finite-size-scaling study of the spin-1 Heisenberg-Ising chain with uniaxial anisotropy. *Physical Review B*, 28:3914, 1983.
- [38] G. TRÉGLIA, B. LEGRAND, F. DUCASTELLE, A. SAUL, C. GALLIS, I. MEUNIER, C. MOTTET et A. SENHAJI : Alloy surfaces : segregation, reconstruction and phase transitions. *Computational Materials Science*, 15:196, 1999.
- [39] Micha POLAK et Leonid RUBINOVICH : The interplay of surface segregation and atomic order in alloys. *Surface Science Reports*, 38:127, 2000.
- [40] F. LEQUIEN : *Thermodynamique des agrégats bimétalliques : surface, volume et effet de taille finie*. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2008.
- [41] S. RUSPONI, T. CREN, N. WEISS, P. Buluschek M. EPPLE, L. CLAUDE et H. BRUNE : The remarkable difference between surface and step atoms in the magnetic anisotropy of two-dimensional nanostructures. *Nature Materials*, 2:546, 2003.
- [42] J. L. MORAN-LOPEZ et L. M. FALICOV : Theory of surface effects in binary alloys. II. Segregating alloys. *Physical review*, 18:2549, 1978.
- [43] A. M. LLOIS et C. R. MIRASSO : Segregation in thin films of binary alloys $A_x B_{(1-x)}$. *Physical Review B*, 41:8112, 1990.
- [44] F. HOMMERIL et B. MUTAFTSCHIEV : Mixing and displacement in binary two-dimensional condensed phases on a foreign substrate : Mean-field approach and Monte Carlo simulation. *Physical review B*, 1989.
- [45] J. L. MORAN-LOPEZ et L. M. FALICOV : Theory of surface effects in binary alloys. I. Ordering alloys. *Physical review*, 18, 1978.
- [46] A. BARVINOK : On the number of matrices and a random matrix with prescribed row and column sums and 0-1 entries. *Advances in Mathematics*, 224:316, 2010.
- [47] T. A. B. SNIJDERS : Enumeration and simulation methods for 0-1 matrices with given marginals. *Psychometrik*, 56:397, 1991.

- [48] E. R. CANFIELD et B. D. MCKAY : Asymptotic enumeration of dense 0-1 matrices with equal row sums and equal column sums. *The electronic journal of combinatorics*, 12, 2005.
- [49] V. N. BUGAEV, A. UDYANSKY, O. SHCHYGLO, H. REICHERT et H. DOSCH : Correlation correction algorithm for binary systems. *Physical Review B*, 74:024202, 2006.
- [50] G. TRÉGLIA, B. LEGRAND et F. DUCASTELLE : Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the tight-binding Ising model. *Europhysics Letters*, 7:575, 1988.
- [51] M. HANSEN : *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill, 1958.
- [52] I. BRAEMS et F. BERTHIER : Magic numbers for bimetallic clusters. *Solid State Phenomena*, 172-174:1038, 2011.
- [53] B. PICINBONO : *Signaux aléatoires avec problèmes résolus*. 1995.
- [54] W. FELLER : *An introduction to probability theory and its applications, Volume 1*. 1968.
- [55] G. W. OEHLERT : A note on the Delta method. *The American Statistician*, 46:27–29, 1992.
- [56] I. BRAEMS, F. BERTHIER, J. CREUZE, R. TÉTOT et B. LEGRAND : Complete miscibility between different crystallographic structures : Monte Carlo simulations of Cu-Ag deposited on Cu(001). *Physical Review B*, 74:113406, 2006.
- [57] P. MAINWOOD : Phase transitions in finite systems. *PhilSci-Archive*, 2005.
- [58] O. G. MOURITSEN : *Computer studies of phase transitions and critical phenomena*. Berlin, 1984.
- [59] L. D. LANDAU et E. M. LIFSHITZ : *Statistical Physics 3rd ed.* Oxford, 1980.
- [60] D. H. E. GROSS : *Microcanonical thermodynamics : phase transitions in small systems, Lecture Notes in Physics No.66*. World Scientific, 2001.
- [61] Ph. CHOMAZ et F. GULMINELLI : First-order phase transitions : equivalence between bimodalities and the Yang-Lee theorem. *Physica A*, 330:451, 2003.
- [62] J.G. LEE et H. MORI : Solid/liquid two-phase structures in isolated nanometer-sized alloy particles. *Physical Review B*, 70:144105, 2004.

- [63] C. LANGLOIS, D. ALLOYEAU, Y. Le BOUAR, A. LOISEAU, T. OIKAWA, C. MOTTET et C. RICOLLEAU : Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discussions*, 139:375, 2007.
- [64] Cyril LANGLOIS, Z. L. LI, J. YUAN, D. ALLOYEAU, J. NELAYAH, D. BOCHICCHIO, R. FERRANDO et C. RICOLLEAU : Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. *Nanoscale*, 4:3381, 2012.
- [65] M. FÈVRE, A. FINEL, Y. Le BOUAR et C. VARVENNE : Méthodes atomiques et élasticité. *Matériaux & Techniques*, 97:71, 2009.
- [66] Y. Le BOUAR : *Transformations de phase à l'état solide. Eléments sur les nanoalliages et les alliages massifs*. Mémoire d'HDR, Université Paris-Sud, 2011.
- [67] Matthieu PICHON : *Bimodalité et autres signatures possibles de la transition de phase liquide-gaz de la matière nucléaire*. Thèse de doctorat, Université de Caen, 2004.
- [68] B. W. FRANKLAND et B.D. ZUMBO : Quantifying bimodality Part I : an easily implemented method using SPSS. *Journal Of Modern Applied Statistical Methods*, 1:157, 2002.
- [69] A. L. MURATOV et O. Y. GNEDIN : Modeling the metallicity distribution of globular clusters. *arXiv*, 2010.
- [70] P. GAMBARDILLA, H. BRUNE, K. KERN et V. I. MARCHENKO : Equilibrium island-size distribution in one dimension. *Physical Review B*, 73:245425, 2006.
- [71] D. ALLOYEAU, G. PREVOT, Y. Le BOUAR, T. OIKAWA, C. LANGLOIS, A. LOISEAU et C. RICOLLEAU : Ostwald ripening in nanoalloys : when thermodynamics drives a size-dependent particle composition. *Physical Review Letters*, 105:255901, 2010.
- [72] F. MAROUN, F. OZAMAN, O.M. MAGNUSSEN et R. J. BEHM : The role of atomic ensembles in the reactivity of bimetallic electrocatalysts. *Science*, 293:1811, 2001.
- [73] G. RUBIN et A. FINEL : Calculation of phase diagrams of ternary systems with cluster-variation-method entropy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 5:9105, 1993.
- [74] S. BEIN, C. COLINET et M. DURAND-CHARRE : CVM calculation of the ternary system Co-Cu-Fe. *Journal of Alloys and Compounds*, 313:133, 2000.

- [75] P.R. ALONSO et G.H. RUBIOLO : Ordering and phase separation around Ti₅₀Al₂₅Mo₂₅ composition in ternary Ti-Al-Mo bcc alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 363:90, 2004.
- [76] M. BLUME, V. J. EMERY et R. B. GRIFFITHS : Ising model for the lambda transition and phase separation in He³-He⁴ mixtures. *Physical review A*, 4:1071, 1971.
- [77] K. YALDRAM et K. BINDER : Monte Carlo simulation of phase separation and clustering in the ABV model. *Journal of Statistical Physics*, 62:161, 1991.
- [78] P. GAMBARDILLA, M. BLANC, K. KUHNKE, K. KERN, F. PICAUD, C. RAMSEYER, C. GIRARDET, C. BARRETEAU, D. SPANJAARD et M. C. DESJONQUÈRES : Growth of composition-modulated Ag/Co wires on Pt(997). *Physical Review B*, 64:045404, 2001.
- [79] F. BERTHIER, E. MARAS, I. BRAEMS et B. LEGRAND : Multiscale modelling of the ageing kinetics of a 2D deposit. *Acta Materialia*, 58:2387, 2010.
- [80] S. KRINSKY et D. FURMAN : Exact renormalization group exhibiting tricritical fixed point for a spin-one Ising model in one dimension. *Physical Review Letters*, 32:731, 1974.
- [81] S. KRINSKY et D. FURMAN : Exact renormalization group exhibiting tricritical fixed point for a spin-one Ising model in one dimension. *Physical Review B*, 11:2602, 1975.
- [82] J. FRENKEL : *Kinetic Theory of Liquids*. Dover Publications, 1955.
- [83] KASHIEV : *Nucleation : basic theory with applications*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [84] J. LEPINOUX : Contribution of matrix frustration to the free energy of cluster distributions in binary alloys :. *Philosophical magazine*, 86:5053, 2006.
- [85] J. LEPINOUX : Modelling precipitation in binary alloys by cluster dynamics. *Acta Materialia*, 57:1086, 2009.
- [86] F. BERTHIER, I. BRAEMS, E.MARAS, J.CREUZE et B.LEGRAND : Extending cluster dynamics to concentrated and disordered alloys : the linear-chain case. *Acta Matereria-lia*, 58:2387, 2009.
- [87] R. KIKUCHI : Ternary phase diagram calculations. I. general theory. *Acta Metallurgica*, 25:195, 1977.

- [88] Hilbert J. KAPPEN et Wim WIEGERINCK : *Advances in Neural Information Processing Systems 14* p415. MIT Press, 2001.
- [89] D. A. MIRABELLA et C .M. ALDAO : Equilibrium island size distribution in one dimension revisited : analytical models and Monte Carlo simulations. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, P03011, 2011.
- [90] J. B. COLLINS, P. SACRAMENTO, P. A. RIKVOLD et J. D. GUNTON : Lateral interactions in catalyst poisoning. *Surface Science*, 221:277, 1989.
- [91] S. B. DUTTA, M. HENKEL et H. PARK : Kinetics of a non-Glauberian Ising model : global observables and exact results. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment*, P03023, 2009.
- [92] F. BERTHIER, I. BRAEMS, J. CREUZE, R. TÉTOT et B. LEGRAND : Voltammetry and electrodeposition in the presence of attractive interactions : I. a mean-field approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573:365, 2004.
- [93] D. STAUFFER, M. FERER et Michael WORTIS : Universality of second-order phase transitions : the scale factor for the correlation length. *Physical Review Letters*, 29:345, 1972.
- [94] K. M. ASHMAN, C. M. BIRD et S. E. ZEPF : Detecting bimodality in astronomical datasets. *AJ*, 108:2348, 1994.