THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME (Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Maxime Guillotte

Étude des propriétés mécaniques de l'or sous forme de nanofil et de structure nanoporeuse par dynamique moléculaire

Directeur(s) de Thèse :
Laurent Pizzagalli, Julien Godet

Soutenue le 12 novembre 2019 devant le jury

Jury :

Président	**Sandrine Brochard**	Professeur, Pprime, Université de Poitiers
Rapporteur	**David Rodney**	Professeur, ILM, Université Claude Bernard, Lyon
Rapporteur	**Marc Legros**	Directeur de recherche CNRS, CEMES, Toulouse
Membre	**Laurent Pizzagalli**	Directeur de recherche CNRS, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Julien Godet**	Maître de conférences, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Pierre-Yves Tessier**	Professeur, Polytech, Université de Nantes

Pour citer cette thèse :
Maxime Guillotte. *Étude des propriétés mécaniques de l'or sous forme de nanofil et de structure nanoporeuse par dynamique moléculaire* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2019. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

École Doctorale : SIMME

Domaine de recherche : Milieux Denses, Matériaux et Composants

Présentée par

Maxime GUILLOTTE

Étude des propriétés mécaniques de l'or sous forme de nanofil et de structure nanoporeuse par dynamique moléculaire

---

Directeurs de thèse : **Julien GODET** et **Laurent PIZZAGALLI**

Soutenance de thèse le 12 novembre 2019

JURY

D. RODNEY	Professeur, Université Lyon 1	*Rapporteur*
M. LEGROS	Directeur de recherche CNRS, CEMES Toulouse	*Rapporteur*
S. BROCHARD	Professeure, Institut P', Université de Poitiers	*Examinatrice*
P.-Y. TESSIER	Professeur, Polytech Nantes	*Examinateur*
J. GODET	Maître de Conférences, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*
L. PIZZAGALLI	Directeur de recherche CNRS, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*

Remerciements

En premier lieu je remercie mes deux directeurs de thèse Julien Godet, maître de conférence de l'université de Poitiers habilité à diriger des recherches, et Laurent Pizzagalli, directeur de recherches au CNRS. Leur façon d'encadrer mes travaux correspond bien à la façon que j'ai de travailler : ils m'ont laissé une grande liberté de recherche sur ce sujet nouveau au laboratoire, tout en étant présents et à l'écoute. Evidemment, leur immense sympathie et leur bienveillance ont aussi largement contribué au bon déroulé de la thèse.

J'adresse également des remerciements à David Rodney, professeur à l'université de Lyon (ILM), ainsi qu'à Marc Legros, directeur de recherche CNRS au CEMES à Toulouse pour avoir accepté de rapporter mon mémoire de thèse. Merci aussi à Pierre-Yves Tessier, professeur à Polytech'Nantes et Sandrine Brochard, professeure à l'université de Poitiers pour avoir examiné ma thèse.

Un remerciement un peu particulier est réservé à Alexandra Elbakyan, fondatrice de Sci-Hub qui m'a permi d'accéder à des ressources bibliographiques qui ne font pas partie des abonnements de l'université de Poitiers. Merci à Steve Plimpton et ses collaborateurs pour avoir créé LAMMPS et l'avoir laissé en libre accès. Il en va de même pour Alexander Stukowski et OVITO.

Je tiens particulièrement à remercier certains professeurs qui ont contribué plus ou moins directement à l'obtention de ce diplôme. Monsieur Bosse, professeur retraité du secondaire m'a transmis sa passion pour la physique lors de cours particuliers. Cyril Pujos, ancien professeur de mécanique et de programmation à l'ISMANS, m'a donné l'opportunité de prendre goût aux méthodes numériques. Benoît Minisini, ancien professeur de méthodes de simulations moléculaires à l'ISMANS m'a également beaucoup apporté, à la fois pour ses cours mais aussi pour ses discussions informelles enrichissantes.

Armand Soldera, professeur à l'université de Sherbrooke a encadré mon stage de fin d'étude pendant lequel j'ai découvert la dynamique moléculaire. Son attention, sa gentillesse, sa pédagogie et son expertise scientifique m'ont beaucoup marqué.

Merci à Florian Maudet et Julien Dérès, qui m'ont accueuilli dans leur bureau en deuxième année et avec qui nous avons pu échanger notre savoir, à la fois pour l'avancée de nos sujets respectifs, mais aussi pour la construction de pyramides.

Merci à tous les autres doctorants pour les différentes activités, que ce soit des sorties organisées par l'AESM ou pour des sorties spontanées au Cluricaume, Chez Michel, à la Taverne du Geek.

Merci à mes parents, qui rayonnent par leur gentillesse, en particulier pour avoir relu et corrigé mon manuscrit. Mais aussi et surtout pour m'avoir donné la possibilité d'en arriver là, en m'ayant épaulé pendant toutes ces années. Je remercierai Antoine et Pauline uniquement quand ils arrêteront de prendre en otage l'abonnement Canal Plus des parents. Blague à part, vous êtes extraordinaires. Merci au petit Sacha, mon neuveu, qui a vu le jour pour la première fois pendant ma troisième année. Sa naissance m'a empli de bonheur durant cette période délicate qu'est la rédaction de thèse.

La team qui tète, vous êtes très gentils, voire adorables. Même si je rentre à La Rochelle tous les 6 mois selon certains, ce noyau dur est la meilleure chose qui soit pour l'équilibre émotionnel.

Table des Matières

Introduction **7**

I État de l'art **9**

I.1 Défauts cristallographiques 10

I.1.1 Défauts d'empilement 10

I.1.2 Les dislocations 10

I.1.3 Les macles 12

I.2 Propriétés intrinsèques de l'or massif 13

I.2.1 Propriétés élastiques 13

I.2.2 Propriétés plastiques 14

I.3 Nanofils d'or 15

I.3.1 Influence de la structure sur la rigidité 15

I.3.2 Influence de la structure sur les propriétés plastiques 16

I.3.3 Influence d'un revêtement 17

I.4 Or nanoporeux 20

I.4.1 Procédés expérimentaux de synthèse 21

I.4.1.1 Concepts généraux de la synthèse 21

I.4.1.2 Dissolution sélective 21

I.4.1.3 Choix des différents paramètres de dissolution 21

I.4.1.4 Coarsening 22

I.4.2 Méthodes de modélisation 23

I.4.2.1 Champ de phase 23

I.4.2.2 Monte Carlo 24

I.4.2.3 Reconstruction tomographique . . . 24
I.4.3 Propriétés mécaniques . . . 25
I.4.3.1 Régime élastique . . . 25
I.4.3.2 Régime plastique . . . 27
I.4.3.3 Lois d'échelle . . . 30
I.5 Conclusions . . . 32

II Cyclage mécanique d'un nanofil d'or et de nanofils coeur-coquille or-silicium amorphe 35
II.1 Modélisation et méthodes de simulation des nanofils . . . 37
II.1.1 Modélisation du NF-Au . . . 38
II.1.2 Modélisation du NF-AuSi . . . 38
II.2 Nanofil Au . . . 39
II.2.1 1^{er} cycle . . . 40
II.2.2 Influence du cyclage . . . 42
II.3 Nanofil AuSi . . . 43
II.3.1 1^{er} cycle . . . 43
II.3.2 Influence du cyclage . . . 45
II.3.2.1 Courbe $\sigma - \epsilon$ et mécanismes de déformation . . . 45
II.3.2.2 Répartition de la contrainte au cours des cycles . . . 45
II.3.3 Influence de la température . . . 46
II.3.4 Influence de la déformation maximale . . . 47
II.3.5 Influence de l'épaisseur de la coquille . . . 48
II.4 Discussions . . . 50
II.4.1 Singularité du premier cycle . . . 50
II.4.2 Affaiblissement de la coquille - Diminution de la contrainte d'écoulement . . . 50
II.4.2.1 Formation des tranchées . . . 50
II.4.2.2 Rôle de la température . . . 50
II.4.2.3 Rôle de la vitesse de déformation . . . 52
II.5 Conclusions . . . 54

III Modélisation et caractérisation structurale de systèmes d'or nanoporeux 55
III.1 Méthode de modélisation de l'or nanoporeux . . . 57
III.1.1 Concepts généraux . . . 57
III.1.2 Potentiels interatomiques . . . 57
III.1.3 Configuration initiale . . . 59
III.1.4 Démixtion des phases . . . 59
III.1.5 De la phase liquide au modèle final d'Au-NP . . . 60
III.2 Caractérisation structurale . . . 61
III.2.1 Diamètre moyen D_m . . . 61

III.2.2 Connectivité - Densité de genre normalisée $\overline{g}_{S_V}$ . . . 64
III.2.3 Interfacial Shape Distribution . . . 66
III.3 Discussions . . . 69
III.3.1 Réalisme des structures modélisées par cette nouvelle méthode . . . 69
III.3.2 La normalisation par S_V fournit-elle une interprétation physiquement correcte ? . . . 69
III.3.3 Influence de la périodicité du système . . . 70
III.3.4 Réduction du volume pendant la relaxation . . . 71
III.4 Conclusions . . . 71

IV Caractérisation mécanique de systèmes d'or nanoporeux 75
IV.1 Méthodes . . . 77
IV.2 Vue d'ensemble de la déformation de l'or nanoporeux . . . 79
IV.2.1 Traction . . . 79
IV.2.2 Compression . . . 81
IV.3 Propriétés élastiques . . . 83
IV.3.1 Module d'Young . . . 83
IV.3.2 Influence de l'orientation cristalline . . . 84
IV.3.3 Potentiel utilisé : comparaison EAM et MEAM . . . 85
IV.3.4 Coefficient de Poisson élastique . . . 85
IV.4 Propriétés plastiques . . . 86
IV.4.1 Contrainte à la limite élastique . . . 86
IV.4.2 Coefficient de Poisson plastique . . . 90
IV.4.3 Mécanismes de déformation . . . 91
IV.4.3.1 Traction . . . 91
IV.4.3.2 Compression . . . 105
IV.5 Discussions . . . 114
IV.5.1 Relaxation des structures . . . 114
IV.5.2 Vitesse de déformation . . . 114
IV.5.3 Effet de taille de l'échantillon sur les courbes contrainte-déformation en traction . . . 116
IV.6 Conclusions . . . 117

V Influence d'un revêtement dur de silicium amorphe sur les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux 121
V.1 Méthodes . . . 123
V.1.1 Génération des structures coeur-coquille . . . 123
V.1.2 Autres procédures dans la littérature . . . 124
V.1.3 Méthodes de simulation . . . 124
V.2 Vue d'ensemble de la déformation des mousses revêtues . . . 125
V.2.1 Traction . . . 126

V.2.2 Compression 127
V.3 Propriétés élastiques 128
V.3.1 Module d'Young 128
V.3.2 Coefficient de Poisson élastique 129
V.4 Propriétés plastiques 130
V.4.1 Comparaison des courbes contrainte-déformation avec et sans revêtement 130
V.4.2 Contrainte à la limite élastique 131
V.4.3 Coefficient de Poisson plastique 132
V.4.4 Mécanismes de déformation 133
V.4.4.1 Traction 133
V.4.4.2 Compression 137
V.5 Conclusions 140

Conclusion générale et perspectives **143**

Références **146**

A La simulation atomistique **155**
A.1 Applications 156
A.2 Statique moléculaire 156
A.3 Dynamique moléculaire 157
A.4 Potentiels interatomiques 157
A.4.1 Calcul de la température et de la pression 158
A.4.2 Ensembles thermodynamiques 158

B Optimisation du timestep **159**

Introduction générale

La découverte de nouveaux matériaux, si possible avec des propriétés originales, et l'optimisation des propriétés des matériaux existants, sont des composantes essentielles de la science des matériaux. Ceci concerne tout particulièrement les nanomatériaux [1], qui sont au coeur de très nombreuses recherches du fait de leur utilisation potentielle dans de nombreux champs d'applications (électronique, biologie, chimie, mécanique...). L'étude des nanomatériaux fait l'objet d'un grand nombre de publications scientifiques depuis une quinzaine d'années du fait de l'arrivée de moyens expérimentaux de plus en plus performants, permettant de fabriquer, manipuler et sonder avec précision ces systèmes.

Généralement, les travaux de recherche portent sur des nanomatériaux "modèles", simplifiés au maximum pour l'analyse des propriétés fondamentales, et souvent constitués d'un seul élément. Toutefois, il existe un intérêt croissant pour des systèmes de plus en plus complexes, tels que des matériaux multiphasés. On peut citer par exemple les matériaux nanostructurés de type coeur-coquille. Le grand nombre de combinaisons possibles et la flexibilité qui en découle permettent d'espérer la découverte de nouvelles propriétés, ou d'arriver à ajuster avec finesse les caractéristiques des matériaux. Il y a également un autre intérêt pour l'étude de ces systèmes coeur-coquille. En effet, les matériaux "réels" ont généralement des surfaces de nature différente du volume. On peut par exemple penser à la couche d'oxyde sur un métal. Souvent négligeable dans le cas d'un matériau massif, cette modification de la surface devient un facteur important à prendre en compte dans le cas d'un matériau nanostructuré pour lequel le ratio surface/volume est très élevé. Dans le cas d'études théoriques, considérer des systèmes coeur-coquille devrait donc permettre de se rapprocher de la réalité.

Dans le cadre spécifique des propriétés mécaniques, il a été montré que les nanomatériaux ont un comportement généralement bien différent de celui des matériaux massifs [2]. L'attribut primordial des nanomatériaux est la prépondérance des surfaces, lesquelles influencent la déformation dans les domaines élastique et plastique. Dans le cas des matériaux de type coeur-coquille, l'effet des surfaces est toujours présent et à cela s'ajoutent des effets d'interface, ainsi que des effets de compétition entre deux phases différentes. Par exemple, l'interface peut se comporter comme une barrière à la propagation des dislocations, limitant ainsi la déformation plastique. Mais il est également possible qu'elle facilite cette dernière en se comportant comme site de nucléation. Une grande variété de comportements est à priori possible,

ce qui en fait un domaine de recherche relativement inexploré et très intéressant.

C'est dans ce contexte général que nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques de systèmes nanostructurés, composés ici d'un coeur en or et d'une coquille en silicium amorphe. Le choix de l'or comme élément de base était motivé par la volonté d'étudier aussi bien des systèmes de type nanostructure, en l'occurrence un nanofil, qu'un matériau massif nanostructuré, comme l'or nanoporeux. Les propriétés mécaniques des nanofils d'or ont fait l'objet de nombreux travaux, expérimentaux ou théoriques, et sont relativement bien comprises. Il s'agissait donc d'un matériau pertinent comme base d'étude de l'influence d'une coquille. Structurellement plus complexe, l'or nanoporeux est également au centre d'une activité de recherche intense puisqu'il s'agit d'un matériau intéressant pour de nombreuses applications, et relativement facile à fabriquer [3]. De plus, il est également utilisé comme modèle pour les systèmes nanoporeux de manière générale. Là aussi, bien qu'il subsiste encore plusieurs zones d'ombres, la littérature importante sur le sujet fait de l'or nanoporeux un système idéal pour explorer les propriétés mécaniques que lui confère une coquille de revêtement.

Concernant cette dernière, notre objectif était de trouver un matériau qui soit mécaniquement, chimiquement et structurellement différent de l'or. Le silicium amorphe était un candidat valable présentant de nombreux avantages. Tout d'abord, ses propriétés mécaniques sont relativement bien connues et très différentes de celles de l'or. Il est beaucoup plus résistant que l'or à la déformation plastique, et peu ductile. De plus, il peut être considéré comme un modèle pour un oxyde comme la silice, tout en demandant beaucoup moins de puissance de calculs dans les simulations numériques. Enfin, nous disposons d'un potentiel d'interaction Au-Si optimisé, et permettant de faire des calculs avec plusieurs millions d'atomes sur des temps assez longs.

Dans cette thèse, notre objectif est donc d'étudier les propriétés mécaniques de systèmes coeur-coquille Au-Si nanotructurés, sous forme de nanofils ou bien de matériaux nanoporeux, à l'aide de simulations numériques (dynamique moléculaire). Le plan de cette thèse s'établit comme suit. Dans le premier chapitre nous établissons l'état de l'art en lien avec les objectifs de la thèse, en vue de pouvoir comparer nos résultats à ces résultats de référence. En particulier, nous avons rappelé les propriétés mécaniques connues des nanofils d'or et l'influence d'un revêtement sur celles-ci. Concernant l'or nanoporeux, nous avons décrit les procédés expérimentaux de synthèse, les méthodes de modélisation et ses propriétés mécaniques connues. A partir de ces résultats de référence, nous avons étudié le comportement mécanique d'un nanofil d'or au cours d'une déformation cyclique et l'influence d'un revêtement de silicium amorphe, ce qui constitue le deuxième chapitre. Ces travaux nous ont permis de mieux comprendre, avec un système relativement simple ("unidimensionnel"), comment se comporte une structure coeur-coquille or-silicium amorphe. Ensuite, nous nous sommes attelés à l'étude de l'or nanoporeux. Afin d'explorer ses propriétés mécaniques, nous avons tout d'abord développé une méthode originale de génération des modèles (chapitre 3). Le quatrième chapitre de cette thèse concerne l'étude des propriétés mécaniques de l'or nanoporeux en déformant (traction et compression) ces modèles. Non seulement ces travaux ont permis d'apporter des résultats nouveaux, mais en plus ils constituent une référence pour le cinquième chapitre. Ce dernier concerne l'influence d'un revêtement sur les propriétés mécaniques de structures nanoporeuses coeur-coquille or-silicium amorphe.

Chapitre I

État de l'art

Ce chapitre vise à répertorier quelques propriétés cristallographiques de l'or et ses propriétés mécaniques dans sa structure massive, nanofilaire et nanoporeuse, ainsi que l'influence d'un revêtement sur ces propriétés. Nous détaillerons également les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour synthétiser et modéliser l'or nanoporeux.

I.1 Défauts cristallographiques

I.1.1 Défauts d'empilement

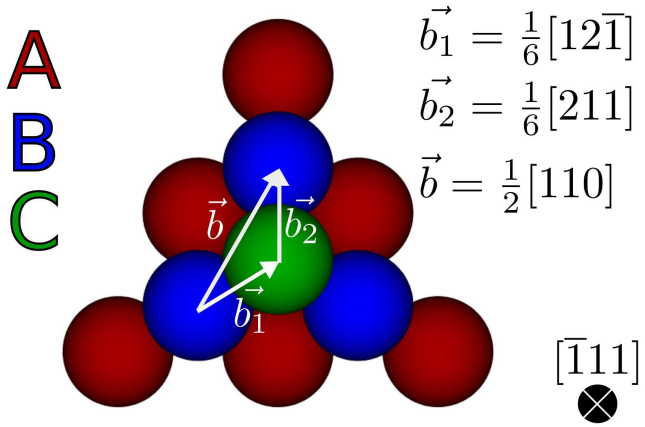


Figure. I.1 – En rouge, bleu et vert sont schématisés les atomes des plans A,B et C, respectivement. Les vecteurs $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$ sont les vecteurs de Burgers des dislocations partielles de tête et de queue, respectivement. Le vecteur $\vec{b}$ est le vecteur de Burgers de la dislocation parfaite.

L'or cristallise dans un réseau cubique à faces centrées (CFC). Son paramètre de maille a vaut 4.08 Å [4]. Une façon de visualiser les structures CFC est de regarder l'empilement des atomes dans la direction <111> (figure I.1). On remarque que les atomes des plans A,B et C (tous les 3 des plans {111}) occupent des sites particuliers. Cet empilement ABCABC est caractéristique des structures CFC. Dans les matériaux réels, il existe des défauts d'empilement. En particulier, les empilements de type ABA (équivalent à BCB et CAC) sont des empilements dits hexagonaux compacts (HC). Ils sont obtenus lorsqu'un plan d'atomes (par exemple B) glisse de telle sorte que ses atomes occupent de nouveaux sites (ceux du plan C) (figure I.2). Ces glissements peuvent être dus au passage de dislocations partielles de Shockley (vecteur de Burgers $\vec{b_1}$ sur la figure I.1).

I.1.2 Les dislocations

Une dislocation est un défaut linéaire, autour duquel le cristal est déformé et s'instaure un désordre local (le coeur). C'est le contraste entre le cristal ordonné et le cristal localement désordonné qui permet l'observation des dislocations, par exemple en microscopie électronique à transmission (MET) : figure I.3. Elles sont caractérisées par la direction de leur ligne et par leur vecteur de Burgers $\vec{b}$. L'amplitude du vecteur de Burgers est le déplacement élémentaire des atomes lors d'un glissement élémentaire de la dislocation. Le sens de $\vec{b}$ correspond au sens de déplacement des atomes. Si $\vec{b}$ forme un angle de 90° avec la ligne alors la dislocation est de type coin. Si l'angle vaut 0° alors la dislocation est de type vis. Tout

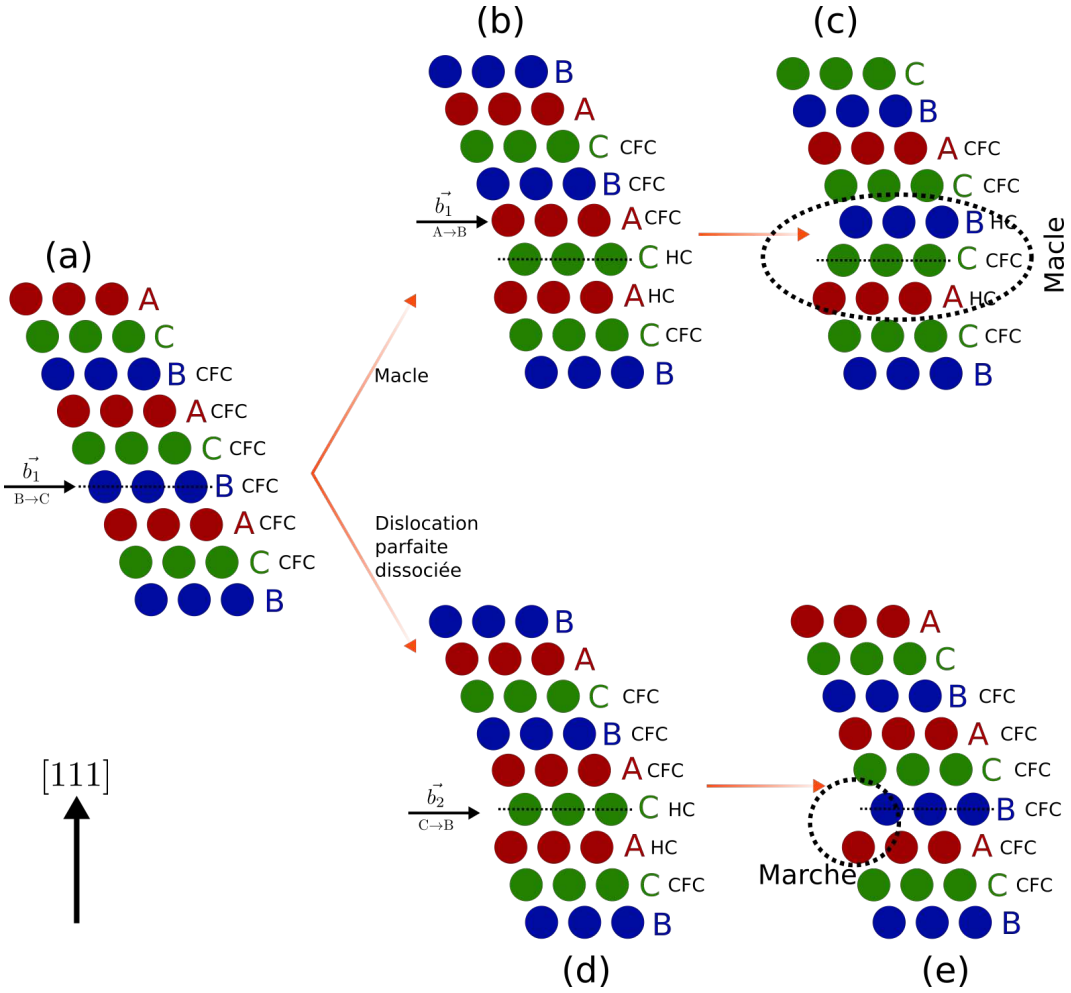


Figure. I.2 – (a) Une dislocation partielle de Shockley de tête (vecteur de Burgers $\vec{b_1}$) traverse le cristal parfait et fait glisser un plan B vers un plan C. Le résultat de ce glissement est illustré en figure b et d. (b) Une dislocation partielle de Shockley de tête (vecteur de Burgers $\vec{b_1}$) traverse le cristal un plan au dessus de la précédente ce qui forme une macle (c). (d) Une dislocation partielle de Shockley de queue (vecteur de Burgers $\vec{b_2}$) traverse le cristal dans le même plan que la précédente ce qui résulte en un cristal sans défaut d'empilement mais avec une marche monoatomique en surface (e).

angle compris entre ces deux valeurs correspond à une dislocation de type mixte. Dans les matériaux CFC, les dislocations glissent dans les plans compacts {111} car les déplacements élémentaires sont de plus faible amplitude, donc plus favorables énergétiquement. Dans ces plans, les dislocations glissent dans la direction [110] avec une amplitude égale à $\frac{\sqrt{2}}{2} \times a$ (avec a le paramètre de maille). D'une manière générale, on peut définir un système de glissement qui comprend le plan de glissement et la direction. Dans cet exemple il se note {111}<110>. Dans ce cas, il s'agit d'une dislocation dite "parfaite" car elle correspond à une translation à l'identique du réseau cristallin.

D'un point de vue énergétique, dans une structure CFC, il est préférable de dissocier la dislocation parfaite en deux dislocations partielles, dont la somme est une dislocation parfaite. Ce mécanisme est schématisé sur la figure I.2(bas) : la première dislocation partielle (dite "de tête") passe dans un plan (111) ce qui a pour conséquence de créer un défaut d'empilement (figure I.2(a-d)). Localement, la structure

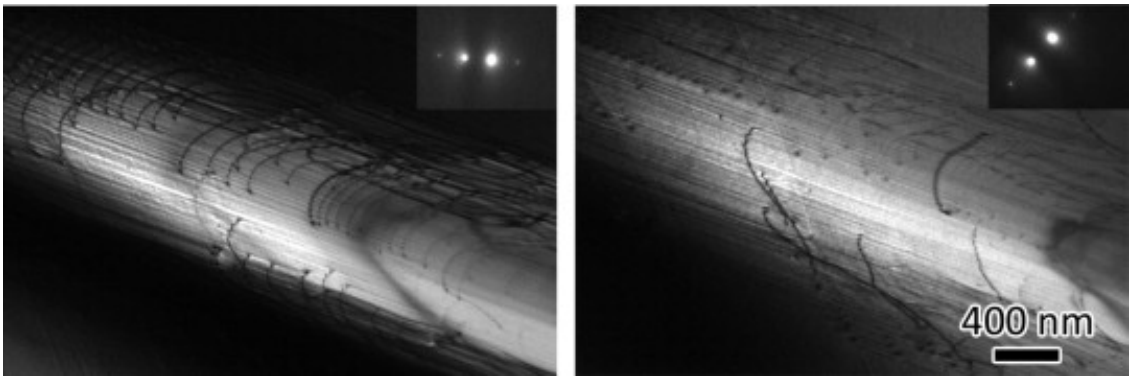


Figure. I.3 – Figure extraite de [5]. Les lignes de contraste sombre sont des dislocations dans un acier inoxydable.

cristallographique devient HC. Ensuite, une deuxième dislocation (dite "de queue") passe dans le même plan ce qui rétablit l'empilement CFC et crée une marche en surface, s'il y a une surface (figure I.2(d-e)).

Le facteur de Schmid permet de prédire quel système de glissement est favorable. En effet, la contrainte projetée τ, ou CRSS (Critical Resolved Shear Stress) est proportionnelle à la contrainte uniaxiale σ :

$$\tau = \sigma cos(\theta) cos(\chi) \tag{I.1}$$

avec τ la CRSS dont le vecteur pointe dans le sens de glissement du plan, θ l'angle entre l'axe de sollicitation $\vec{\sigma}$ et $\vec{\tau}$, χ l'angle entre l'axe de sollicitation et la direction normale au plan de glissement ($\vec{n}$), et $cos(\theta)cos(\chi) = m$ le facteur de Schmid (figure I.4). Plus m est grand, plus le glissement est favorable dans le système considéré.

Une dislocation, qui perturbe le réseau cristallin, induit un champ élastique (de contrainte et de déformation) à longue portée. Les dislocations peuvent donc interagir entre elles. D'une manière générale, leurs interactions et leurs déplacements sont déterminés par le principe de moindre énergie : si la combinaison de deux dislocations tend à réduire l'énergie élastique totale alors ces deux dislocations s'attirent. Dans le cas contraire, elles se repoussent. Par exemple, deux dislocations vis dont les vecteurs de Burgers sont de mêmes signes tendent à se repousser. Si leurs vecteurs de Burgers sont de signes opposés elles tendent à s'attirer puis s'annihiler mutuellement lorsqu'elles se rencontrent [6]. Lorsque deux dislocations parfaites dissociées glissant dans deux plans {111} différents se rencontrent, leurs partielles de Shockley peuvent se recombiner et former une dislocation stair-rod. Ces dislocations sont sessiles (immobiles). Elles représentent donc un obstacle et peuvent être responsables du durcissement du matériau [7].

I.1.3 Les macles

Nous avons vu dans la section précédente qu'une dislocation parfaite résulte du passage d'une dislocation partielle de tête qui implique la formation d'un défaut d'empilement (figure I.2(a-b et a-d)), puis d'une dislocation partielle de queue (figure I.2(d-e)).

Dans certaines conditions [8], la partielle de tête est suivie d'une deuxième partielle de tête dans un plan adjacent qui aura pour conséquence de décaler d'un plan atomique les deux plans de l'empilement HC et de réorienter le cristal entre ces deux défauts d'empilement (figure I.2(haut)). Le cristal réorienté est une macle (figure I.2(c)). Les deux défauts d'empilement qui la bordent sont les joints de macle. La macle peut croître si les partielles de tête s'enchaînent dans les plans adjacents aux joints de macle. Dans

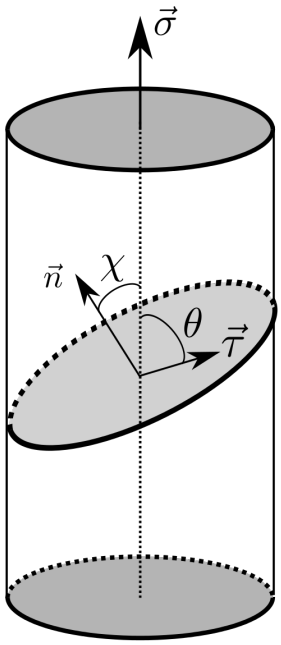


Figure. I.4 – Schéma illustrant l'équation I.1. Lorsqu'on applique une contrainte σ, le système de glissement subit une contrainte de cisaillement τ, qui forme un angle θ avec la contrainte appliquée. La normale $\vec{n}$ du plan de glissement forme un angle χ avec la contrainte appliquée.

le reste de la thèse nous appelerons "glissements partiel" et "marche partielle" les glissements de plans causés par le passage d'une dislocation partielle et la marche qui en résulte, respectivement.

I.2 Propriétés intrinsèques de l'or massif

I.2.1 Propriétés élastiques

On définit par convention l'élasticité par la réponse mécanique d'un système déformé de façon réversible. Idéalement, la déformation appliquée est suffisamment petite pour que les forces interatomiques soient trop faibles pour induire des glissements de plans. En réalité les échantillons contiennent initialement des défauts (défauts d'empilement, dislocations, joints de grains) qui sont sources d'activité plastique même aux tout premiers stades de la déformation. Parmi les grandeurs usuelles caractérisant le régime élastique on trouve le module d'Young E, ou module d'élasticité qui caractérise la rigidité (à priori égal en traction et en compression). C'est la pente de la courbe contrainte-déformation (uniaxiale) aux petites déformations. Le module de cisaillement G et le module d'élasticité isostatique K caractérisent la rigidité du matériau lorsqu'il est soumis à un effort de cisaillement et à une déformation isostatique, respectivement. On utilise également le coefficient de Poisson ν qui caractérise la déformation perpendicu-

E (GPa)	ν	σ^l (MPa)	G (GPa)	K (GPa)
78	0.42	50-250	27	180

Tableau I.1 – Quelques propriétés élastiques de l'or massif [9, 10].

laire à la sollicitation uniaxiale. La contrainte à la limite d'élasticité σ^l est la contrainte à la déformation élastique maximale. Elle indique la frontière entre les propriétés élastiques et les propriétés plastiques. Le tableau I.1 référence les valeurs numériques de certaines propriétés élastiques. La figure I.5 met en comparaison le module d'Young de l'or massif avec ceux d'autres matériaux. Notons que la plupart des tests mécaniques de l'or massif sont effectués sur des polycristaux. Un polycristal est un matériau qui contient plusieurs cristaux (grains) orientés aléatoirement et séparés par des joints de grains. Ainsi, l'or massif est dans la plupart des cas isotrope puisqu'il est le plus souvent impossible de trouver une orientation cristalline unique.

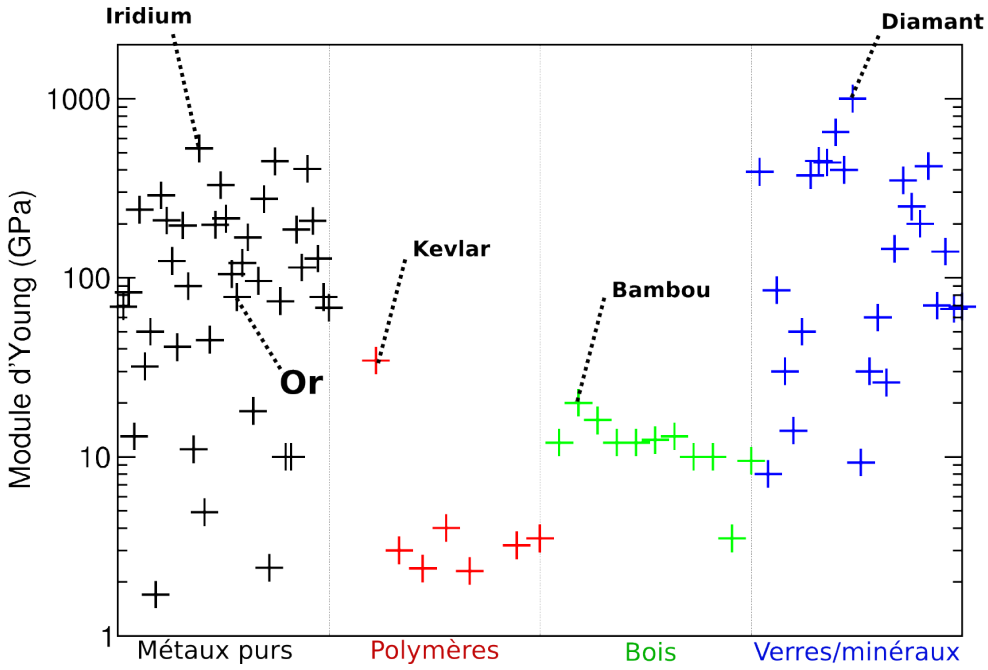


Figure. I.5 – Comparaison des modules d'Young de différents types de matériaux. Tous les points sont issus de la base de données de Wikipédia.

I.2.2 Propriétés plastiques

L'or est connu en partie pour sa ductilité (en traction et en compression) remarquable. Ces propriétés tant recherchées des bijoutiers tiennent leur origine des mécanismes de déformation plastique. Ces mécanismes sont essentiellement la migration des joints de grains et la propagation de dislocations (maclage, défauts d'empilement, glissements parfaits...). La contrainte à la limite élastique du massif polycristallin est comprise entre 50 et 200 MPa [11, 12]. Cette gamme de contraintes est large puisqu'elle dépend de l'histoire du matériau. En effet, les mécanismes plastiques étant facilement activés dans les matériaux CFC, l'or contient plus ou moins de dislocations en fonction des méthodes utilisées pour façonner l'échantillon et des divers recuits thermiques. Or, plus l'échantillon contient de dislocations, moins il oppose de résistance à la déformation (en excluant le phénomène de durcissement par forêts de dislocations). Les valeurs expérimentales de la contrainte à la limite élastique sont éloignées de la valeur théorique atomistique (3-4 GPa [13]).

Les matériaux qui ne montrent pas de signe de plasticité jusqu'à la cassure de l'éprouvette sont

des matériaux fragiles. Cela se traduit par une ligne de cassure nette sur l'échantillon et par une chute brutale de la contrainte sur la courbe contrainte-déformation. A l'inverse, les matériaux (comme l'or) dont le régime plastique est étendu sont ductiles. On peut caractériser ces grandeurs de plusieurs façons, par exemple comme étant la déformation à la rupture, ou comme la variation de section de la zone de striction à la rupture.

I.3 Nanofils d'or

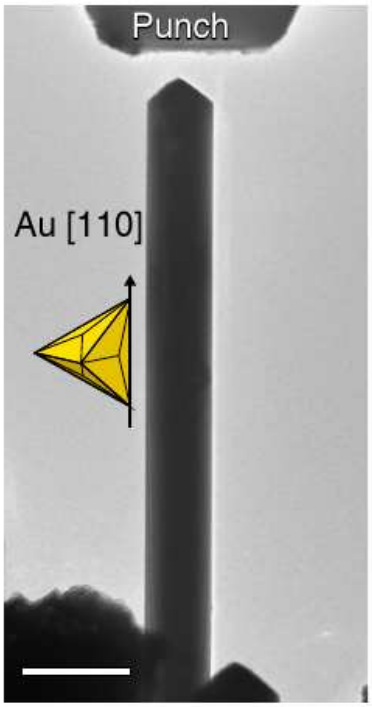


Figure. I.6 – Figure extraite de [14]. La barre d'échelle représente 100 nm.

Les nanofils (figure I.6) sont intéressants pour leur grand ratio surface/volume qui induit des propriétés différentes du massif. Dans cette section nous détaillerons l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés élastiques et plastiques des nanofils. De plus, ces structures sont aisément fonctionnalisables par un revêtement. Les informations disponibles sur l'influence d'un tel revêtement sur les propriétés mécaniques de nanofils coeurs-coquille seront également exposées.

I.3.1 Influence de la structure sur la rigidité

Les paramètres structuraux dont il est question dans cette partie sont le diamètre (ou autre paramètre équivalent dans le cas de nanofils à section non cylindrique), le type de section (cylindrique, carrée, rhombique...) et l'orientation cristallographique. La figure I.7 répertorie plusieurs valeurs de E en fonction de l'orientation cristallographique et du type de section. Alors qu'il est difficile de contrôler l'orientation cristallographique par rapport à l'axe de sollicitation sur de l'or massif (puisqu'il y a de nombreux grains), il est plus aisé d'obtenir des nanofils monocristallins dont l'orientation

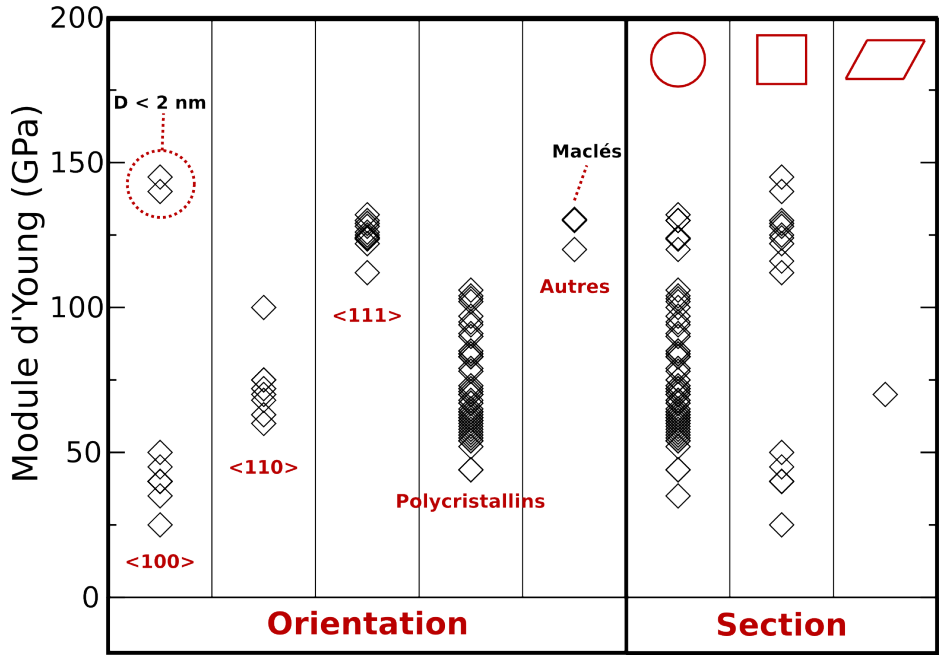


Figure. I.7 – Module d'Young en fonction de l'axe de sollicitation et de la section de nanofils d'or [11,12,15–23].

cristallographique est bien connue. Celle-ci semble avoir une forte influence sur la rigidité des nanofils ($E_{<111>} > E_{<110>} > E_{<100>}$). Les valeurs de la figure I.7 ont été obtenues pour plusieurs diamètres, à plusieurs températures, expérimentalement ou en simulation. Les deux valeurs maximum pour les nanofils <100> ont été obtenues pour des diamètres inférieurs à 2 nm, il faut donc être prudent sur leur interprétation. L'ensemble des valeurs de rigidité des nanofils polycristallins est inclus entre les valeurs extrêmes des nanofils monocristallins. La forme de la section ne semble pas avoir d'influence particulière, en comparaison à l'orientation. McDowell *et al.* [15] ont précisément montré que le type de section n'a pas d'influence sur E pour des nanofils d'argent, dont les propriétés élastiques sont très proches de l'or. La réduction du diamètre des nanofils peut augmenter [24] ou diminuer [25] le module d'Young, selon le matériau considéré. Celui des nanofils d'or est peu influencé pour des diamètres supérieurs à 10 nm et augmente en dessous de ces diamètres [11,26]. En effet, pour ces petits diamètres les atomes en surface sont contraints [27] et se réorganisent pour trouver une nouvelle position d'équilibre moins coûteuse en énergie. Les atomes étant localement organisés différemment, E est également localement différent (en l'occurence plus élevé). En plus de ces reconstructions de surface, la sous-coordination des atomes de surface les pousse à se rapprocher de l'intérieur, ce qui a pour conséquence de rigidifier les plans proches de la surface. Or, aux petits diamètres, le nombre d'atomes en surface n'est plus négligeable devant le nombre total d'atomes. Donc, la structure globale est rigidifiée.

I.3.2 Influence de la structure sur les propriétés plastiques

Nous avons vu que pour des diamètres $> 10\ nm$ le module d'Young n'est que peu modifié [11,26]. En revanche, la contrainte à la limite élastique dépend du diamètre sur une large gamme de taille. En effet, celle-ci est augmentée de presque deux ordres de grandeur en passant d'une section micrométrique à une section nanométrique (figure I.8 et références [14,21,28–32]).

Hyde *et al.* [18] montrent que le régime plastique débute à plus haute déformation et plus faible

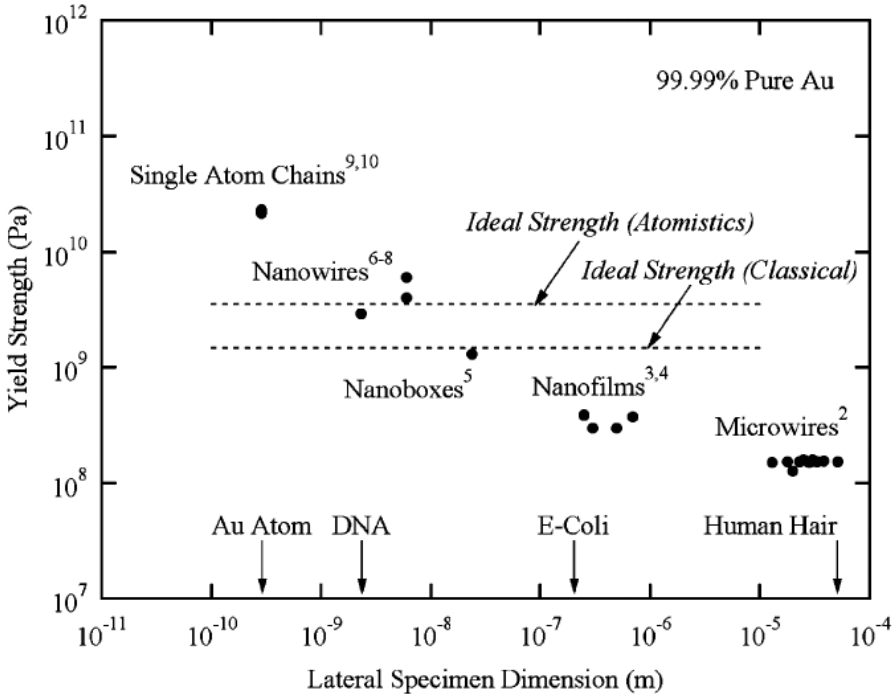


Figure. I.8 – Quelques valeurs de limites élastiques pour des structures d'or. Figure issue de [20]. Les citations 6 à 8 sur la figure sont les références [33–35] de cette thèse.

contrainte pendant la déformation de nanofils [110] que pendant celle de nanofils [111]. En fonction de l'orientation cristalline et de la préparation de surface, le nanofil peut se déformer plastiquement par émission localisée de dislocations parfaites (ductilité faible) ou par maclage. Dans certaines conditions [12, 36], la déformation d'un nanofil peut induire un maclage total, auquel cas il est très ductile (super-élasticité). Des effets de mémoire de forme et de pseudo-élasticité ont été constatés en simulation [32, 37]. Dans ces études le maclage a un rôle prédominant dans la déformation des structures : en jouant sur la température (mémoire de forme) ou en appliquant une déformation inverse (pseudo-élasticité), le nanofil macle puis démacle jusqu'à retrouver sa structure initiale. Lee *et al.* [14] ont également montré expérimentalement que la déformation plastique endurée par un nanofil orienté [110] est réversible grâce au maclage en tension puis démaclage en compression. Un autre phénomène surprenant est la déformation d'un nanofil par striction jusqu'à obtention d'une chaine monoatomique (figure I.9) ce qui est encore une fois signe de ductilité remarquable. En conclusion de ces quelques exemples, nous retiendrons (1) que la réduction de la section du nanofil augmente considérablement sa contrainte à la limite élastique qui peut approcher voire dépasser la limite théorique classique. (2) La réduction de la section favorise la déformation par maclage. (3) Le maclage étant facilitée, la ductilité est augmentée et les défauts plastiques (donc essentiellement les macles) peuvent être facilement "guéris" par déformation cyclique ou par effet de température.

I.3.3 Influence d'un revêtement

Comme nous l'avons vu dans les deux sections précédentes, l'état de la surface détermine en partie les propriétés élastiques et plastiques des nanofils. De même, la présence d'un revêtement change l'état

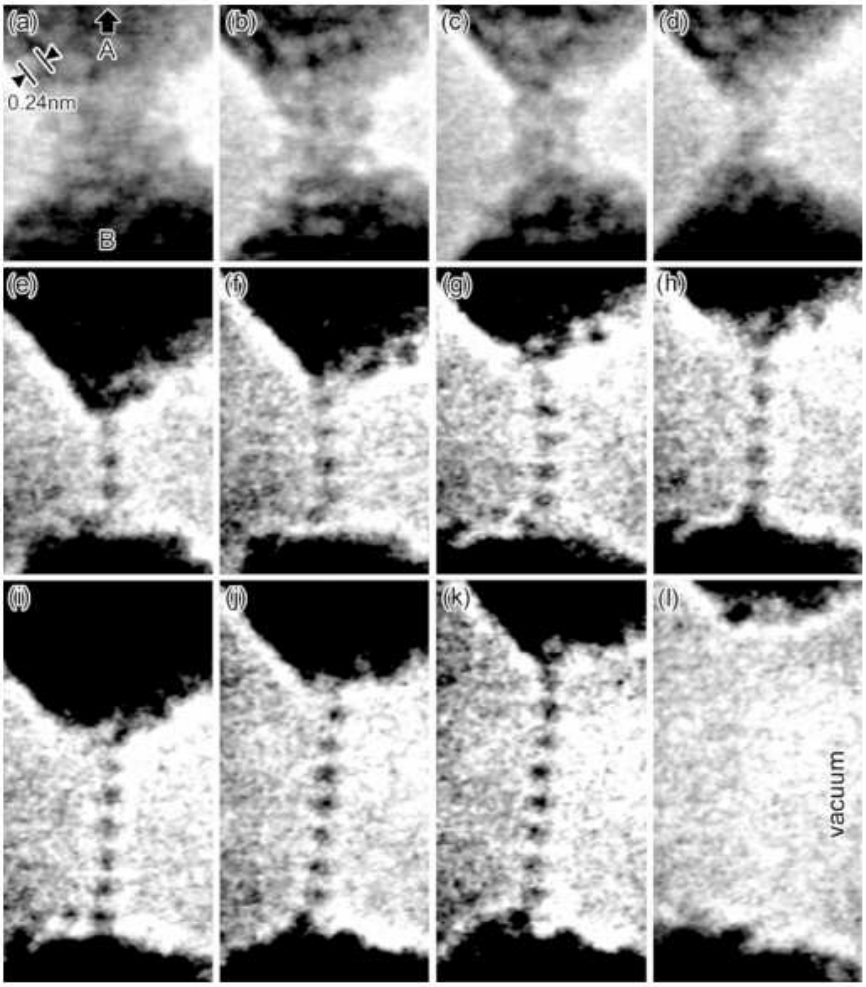


Figure. I.9 – Micrographie électronique à transmission haute résolution d'un nanofil d'or monoatomique [38]

de l'interface et modifie les propriétés mécaniques.

Vlassov *et al.* [39, 40] ont comparé la déformation en flexion de nanofils d'argent et de nanofils coeur-coquille Ag-SiO_2. Les diamètres vont de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Les longueurs vont de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres. L'épaisseur de la coquille est de 10-30 nm. Deux tiers des nanofils Ag sont déformés élastiquement jusqu'à une courbure de 0.8 μm^{-1} avant de se déformer plastiquement. Ceux du tiers restant sont déformés élastiquement jusqu'à une courbure de 1.66 μm^{-1} avant de fracturer de manière fragile. Les neuf nanofils Ag-SiO_2 étudiés retrouvent leur forme initiale après être courbés de 0.4 μm^{-1}. De plus, la plupart des nanofils coeur-coquille ont pu être courbés jusqu'à 2.1 μm^{-1} sans montrer de signes visibles de fracture. En conclusion de ces études expérimentales, un revêtement amorphe et dur semble augmenter la ductilité et les propriétés de pseudo-élasticité de nanofils métalliques en flexion.

Godet *et al.* [41] ont effectué des travaux de simulation atomistique sur des nanofils coeur-coquille or-silicium amorphe. Les résultats montrent une délocalisation de la plasticité en traction menant à une déformation uniforme et homogène de la structure et donc à une augmentation de la ductilité. En effet,

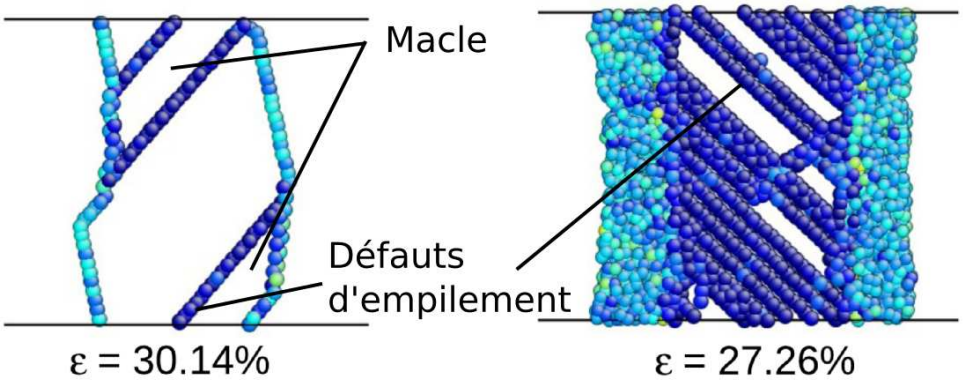


Figure. I.10 – Illustration (adaptée de [41]) de la délocalisation de la plasticité due au revêtement de silicium amorphe. La couleur provient du critère de centro-symétrie. Les atomes en bleu clair sont les atomes de surface du nanofil Au (gauche) et de silicium amorphe du nanofil AuSi (droite). Les atomes en bleu foncé sont les défauts d'empilement. Les atomes des empilements CFC ont été enlevés par souci de représentation.

la déformation du nanofil non revêtu induit des avalanches de dislocations partielles et la croissance de macles localisées. Dans le cas du nanofil revêtu, l'interface Au-Si est source de défauts, eux-même sources de dislocations qui se propagent dans le coeur d'or. Ainsi, la déformation du nanofil Au-Si induit la nucléation de dislocations partielles et de macles sur toute la longueur du nanofil (figure I.10). En résumé, ces travaux de simulation montrent qu'un revêtement amorphe et dur augmente la ductilité du nanofil d'or en délocalisant et modifiant les mécanismes de plasticité.

Notons que tous ces résultats sur les nanofils sont obtenus après une unique sollicitation. Or, les matériaux fonctionnels sont sollicités de nombreuses fois. Il est donc utile de caractériser davantage les mécanismes élémentaires de la plasticité sur plusieurs cycles de déformation.

I.4 Or nanoporeux

L'or nanoporeux (Au-NP) est un matériau bicontinu et autoportant (figure I.11). Il est constitué d'une phase de matière ("ligaments") entremêlée avec une phase de vide (pores ouverts). Sa structure peut être caractérisée par différentes grandeurs comme la densité relative ($\rho = \frac{d(Au-NP)}{d(Au)}$), l'épaisseur moyenne de la phase de matière ("diamètre moyen des ligaments" D_m), la courbure des ligaments et des pores, la connectivité entre les ligaments... Nous trouvons nécessaire de souligner qu'il existe une ambiguité quant à la définition des "ligaments". En effet, il est courant de considérer que la phase de matière est constituée de ligaments interconnectés à des noeuds, la frontière étant la "jonction" entre les ligaments et les noeuds. Cependant, la morphologie locale est plus complexe que cela et il est parfois difficile de distinguer si une région est un ligament ou un noeud. De plus, toutes les caractérisations de D_m (diamètre moyen des "ligaments") sont en fait une estimation de l'épaisseur moyenne de la phase de matière (qui inclut "ligaments" et "noeuds"). Les ligaments sont généralement considérés comme étant les régions amincies et plutôt cylindriques, alors que les noeuds sont davantage perçus comme étant les régions plus épaisses et de morphologie très variable.

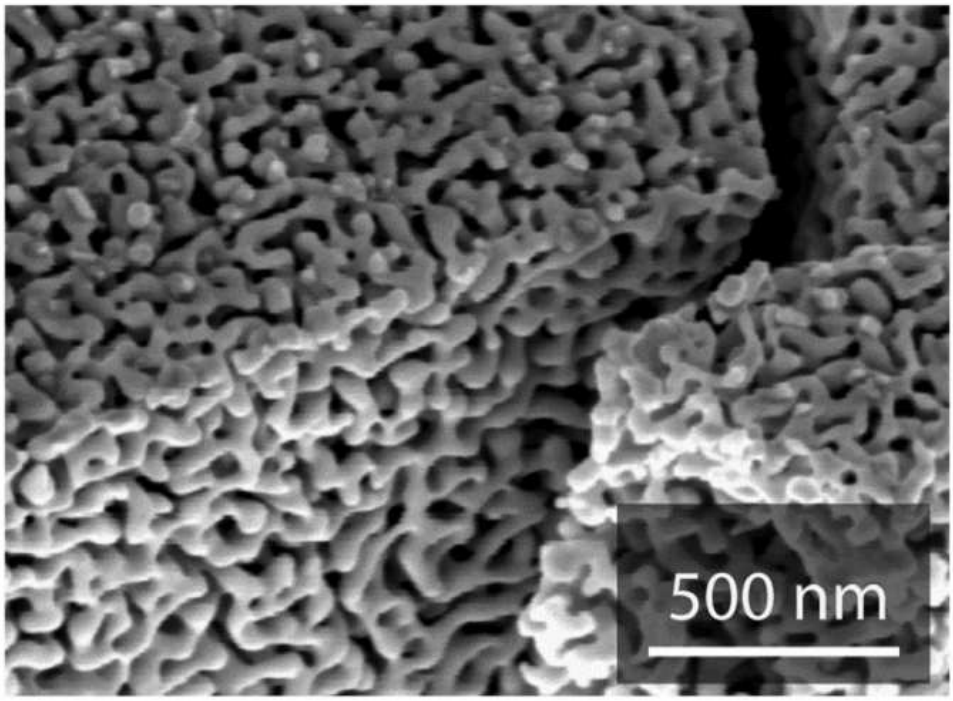


Figure. I.11 – Micrographie (MEB) de l'Au-NP [42].

Dans cette section nous détaillerons la méthode de synthèse de l'or nanoporeux, ses propriétés mécaniques et les diverses façons de le modéliser. Nous donnerons plus de détails sur la caractérisation structurale dans le chapitre 3.

I.4.1 Procédés expérimentaux de synthèse

I.4.1.1 Concepts généraux de la synthèse

L'or nanoporeux est généralement synthétisé à partir d'un alliage binaire Au/Ag. L'alliage est plongé dans une solution corrosive. L'argent est dissous tandis que l'or diffuse et s'organise en une structure continue. La structure (topologie et morphologie) de ce réseau semble dépendre de plusieurs facteurs que nous allons détailler dans les paragraphes suivants. Les gammes de densités relatives accessibles expérimentalement sont typiquement comprises entre 0.25 et 0.45. Les diamètres moyens accessibles vont de quelques nanomètres [43] à quelques microns [44].

I.4.1.2 Dissolution sélective

La dissolution sélective est la dissolution d'un seul des deux éléments de l'alliage. Ce phénomène survient en plongeant l'alliage dans une solution corrosive. L'argent qui est plus réactif que l'or, est progressivement dissous et laisse derrière lui des adatomes d'or. Ces mêmes atomes d'or sous-coordinés se regroupent entre eux par diffusion en surface. A mesure que l'alliage se creuse, l'or s'auto-assemble en un réseau continu et autoportant (figure I.12). Ce mécanisme a déjà été observé et partiellement décrit en 1979 [45]. Une autre description, relativement détaillée, a été proposée via une simulation Monte Carlo [46]. Notons qu'à la fin de la dissolution, une partie des atomes d'argent se retrouve piégée dans la phase d'or ($\approx 1-20$ $at.\%$) et semble contribuer aux propriétés mécaniques [47].

Dans la littérature on trouve essentiellement deux méthodes de dissolution sélective pour synthétiser l'or nanoporeux : la corrosion libre et la corrosion potentiostatique. Dans le premier cas, l'échantillon est plongé dans une solution d'acide nitrique, par exemple, dont la concentration et la température sont controlées. Ainsi, les paramètres qui influent sur la structure et la concentration d'argent résiduel sont le temps de dissolution, la température, la composition initiale de l'alliage et la concentration de l'acide. Dans le deuxième cas, c'est plutôt une solution d'acide perchlorique qui sera choisie comme électrolyte assurant le passage du courant entre les différentes électrodes. Le potentiel appliqué est un paramètre d'influence supplémentaire sur le contrôle de la dissolution. Notons que pour la dissolution sélective, d'autres types d'alliages peuvent être utilisés. Par exemple, Chauvin et al. [**?**] synthétisent des nanofils d'or nanoporeux par corrosion de nanofils Au-Cu.

I.4.1.3 Choix des différents paramètres de dissolution

Il existe deux conditions nécessaires pour que la dissolution ait lieu. La première est reliée à la composition initiale de l'alliage. En effet, si l'argent est en trop petite quantité, la diffusion des adatomes d'or sera prédominante par rapport à la dissolution de l'argent. Ainsi, l'or va rapidement passiver la surface et arrêter le processus de dissolution. Cette limite s'appelle "seuil de séparation" ou "parting limit" en anglais. Si la concentration en Ag est trop grande, la phase d'or ne pourra pas percoler. Typiquement, la concentration en Ag doit être comprise entre 55 et 75 %. La seconde condition est associée à la corrosion potentiostatique. En effet, il existe un seuil de potentiel, E_V, en dessous duquel la surface est passivée, quelle que soit la composition de l'alliage. Un potentiel élevé (faible) devrait accélerer (ralentir) la dissolution de l'argent et ainsi créer des structures plus fines (épaisses).

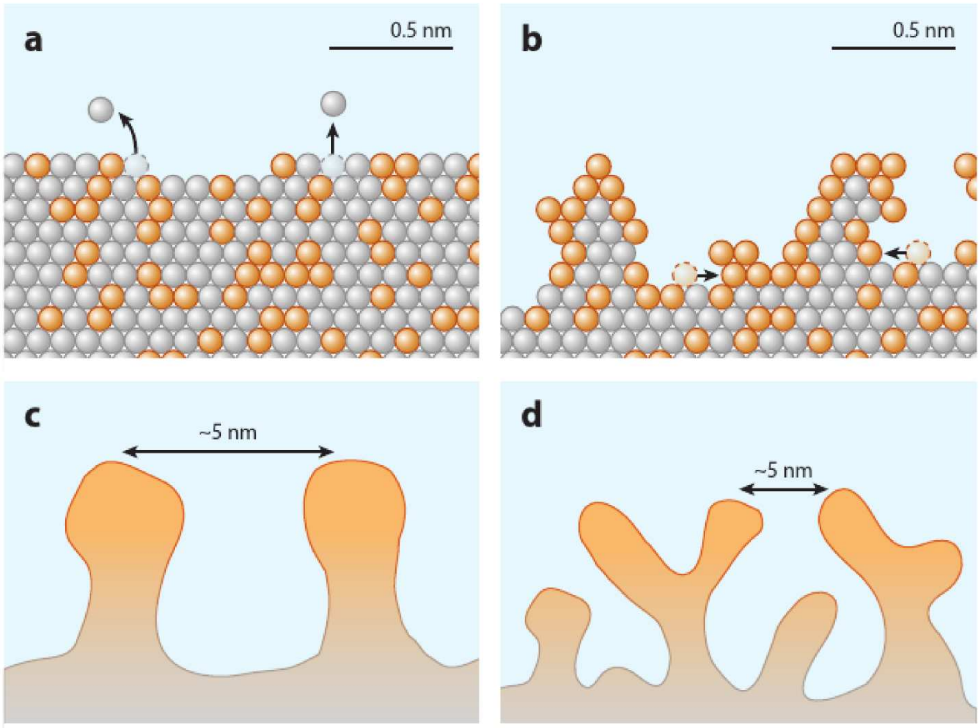


Figure. I.12 – Figure extraite de [3]. Mécanismes intervenant pendant la dissolution sélective. (a) Les atomes d'argent sont dissous et laissent leurs anciens voisins d'or peu coordinés. (b) Les adatomes d'or diffusent pour rejoindre les plus gros clusters d'or. (c) Les premières colonnes (futurs ligaments) se forment. (d) Les ligaments se rejoignent à des noeuds.

I.4.1.4 Coarsening

La traduction française la plus proche du mot "coarsening" est "épaississement". Cependant, nous préférons le garder dans sa langue d'origine pour plus de justesse. Dans le cas de l'Au-NP, le coarsening est un mécanisme de diffusion pure, thermiquement activé. Pendant un recuit thermique, les atomes d'or des ligaments les plus fins diffusent vers les ligaments voisins les plus larges. Cet effet dépend essentiellement de la température et du temps de recuit. Il modifie drastiquement la structure de la mousse. En particulier, plus le temps de coarsening augmente, plus il y a de surfaces facettées. Ces nouvelles surfaces sont celles de plus basse énergie [49]. Il est important de prendre en compte ce phénomène pour des applications de catalyse, par exemple, qui nécessitent de bien connaître l'état des surfaces. Par ailleurs, la connectivité (grossièrement le nombre de ligaments connectés à chaque noeud) de la mousse semble également être affectée par le coarsening [50]. Notons tout de même que d'autres auteurs [51,52] affirment que le coarsening n'affecte que le diamètre des ligaments mais pas la connectivité de la mousse (c'est à dire que les structures natives et "coarsened" sont des copies homotétiques). Cependant, ces conclusions sont vraisemblablement fondées sur une analyse superficielle de clichés de microscopie et nécessitent des études plus approfondies.

Ce phénomène peut être pratique pour étudier l'influence de la taille des ligaments sur diverses propriétés mais également problématique si le matériau est destiné à être utilisé à différentes températures. Biener et al. [53] ont montré qu'un revêtement d'1 nm d'oxide amorphe suffit à stabiliser de façon

significative la structure en température. En effet, ils montrent que le coarsening n'est activé qu'à partir de 900 K et 1300 K pour des structures revêtues par du TiO_2 et Al_2O_3, respectivement.

I.4.2 Méthodes de modélisation

Les simulations atomistiques sont adaptées pour comprendre certains mécanismes à l'échelle des ligaments. Toutefois, la génération du modèle atomistique est non triviale et nécessite des techniques particulières.

I.4.2.1 Champ de phase

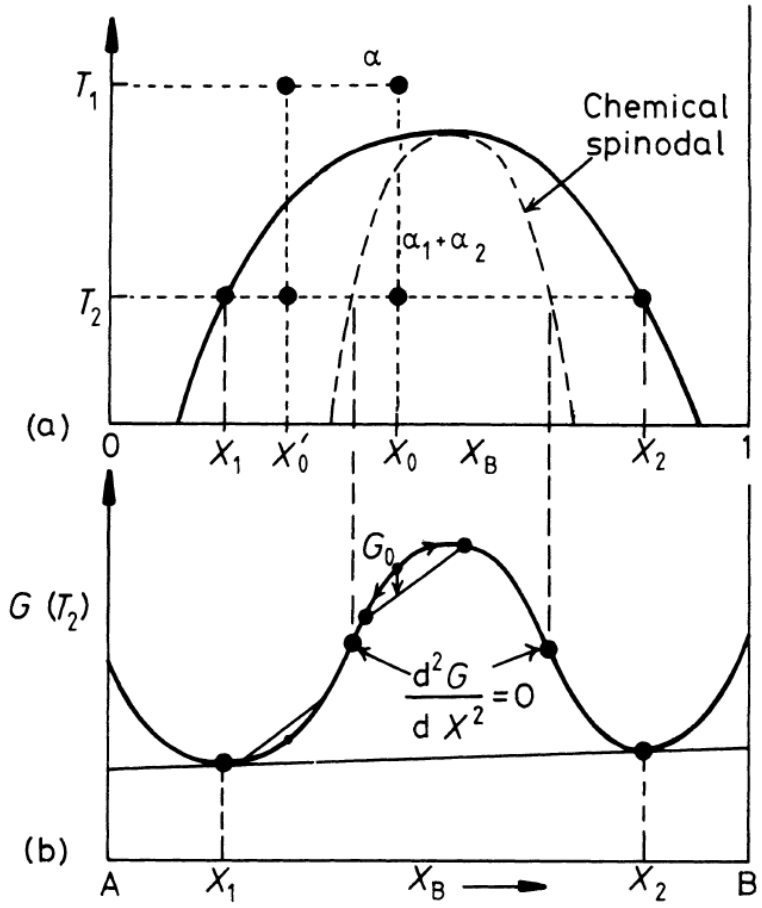


Figure. I.13 – (a) Diagramme de phase température-composition d'un alliage binaire. (b) Énergie libre totale en fonction de la composition à la température T_2. Figure issue de [54].

Les méthodes de champ de phase utilisées pour modéliser l'or nanoporeux sont basées sur la résolution de l'équation de Cahn-Hilliard. Cette équation permet de décrire la décomposition spinodale qui est une séparation volumique de phases dans des conditions de composition et température particulières. Elle n'est donc pas une modélisation de la synthèse expérimentale de l'Au-NP. Pour comprendre les principaux concepts de la décomposition spinodale, il faut se référer à deux courbes (figures I.13(a) et

I.13(b)). La première est le diagramme de phase température-composition de l'alliage. A l'intérieur du gap de miscibilité (courbe en trait plein), l'alliage est non miscible. La deuxième courbe est l'énergie libre G en fonction de la composition X, à une température donnée (figure I.13(b)). On remarque qu'il existe deux points de courbure nulle. On reporte ces points sur le diagramme de phase et on répète l'opération pour chaque température. L'ensemble des points alors obtenus (courbe pointillée sur la figure I.13(a)) est appelée spinodale. A l'intérieur de cette courbe il est thermodynamiquement favorable de séparer l'alliage, initialement mélangé, en deux phases de compositions différentes. Entre le gap de miscibilité et la spinodale, le mélange est également immiscible mais il y a une barrière thermodynamique à franchir pour séparer les phases (mécanismes de nucléation et croissance). Les méthodes de champ de phase pour générer des modèles d'or nanoporeux simulent les conditions de décomposition spinodale. La boîte de simulation est découpée en volumes élémentaires. Ceux-ci sont associés à des valeurs discrètes correspondant à la phase A ou B. Il existe plusieurs façons de représenter les volumes élémentaires de l'interface AB. Par résolution de l'équation de Cahn-Hilliard, les valeurs associées aux volumes élémentaires sont réévaluées à chaque itération. Ainsi, cette méthode permet de représenter la diffusion de l'interface AB en prenant en compte notamment le temps, la courbure de l'interface et le potentiel chimique. Il reste ensuite à convertir les phases obtenues en un modèle atomistique. Cela est effectué en remplissant une phase d'atomes d'or et l'autre de vide. Quelques références de mousses obtenues en champ de phase : [55–58].

Utiliser cette méthode pour produire des modèles atomistiques nécessite de maîtriser à la fois le langage des codes de champ de phase et la physique de la séparation de phases. Le nombre important de paramètres à choisir pour produire un modèle satisfaisant peut être un obstacle pour un néophyte. De plus, les codes de simulation par champ de phase sont souvent des codes "maisons" adaptés pour des besoins spécifiques.

I.4.2.2 Monte Carlo

En 2001, Erlebacher *et al.* [46] ont publié leurs résultats de simulation en Monte Carlo cinétique visant à expliquer les mécanismes de formation de la porosité pendant la dissolution sélective expérimentale d'un alliage AuAg. Leur méthode permet de contrôler la cinétique de diffusion de l'or et de l'argent ainsi que la vitesse de dissolution de l'argent. Leurs résultats ont également permis d'expliquer les limitations expérimentales liées à la passivation de la surface qui arrête la dissolution de l'argent. Zinchenko *et al.* [59] utilisent une méthode de Monte Carlo Metropolis (MMC), qui inclut les réactions chimiques entre les différents composants "utiles" (Au,Ag, électrolytes). Cette méthode ne permet pas d'accéder aux paramètres temporels de diffusion ou de dissolution puisqu'à chaque itération, c'est la configuration la plus probable suivant des critères statistiques de thermodynamique qui est conservée. Ngô *et al.* [60] utilisent également la méthode MMC mais pour simuler la décomposition spinodale en volume d'un alliage binaire en ajustant les énergies d'interactions Au-Au et Au-Ag.

I.4.2.3 Reconstruction tomographique

La tomographie est une technique qui consiste à reconstituer numériquement le volume d'un échantillon en scannant des coupes de celui-ci. Il existe différentes méthodes, destructives ou non, pour y parvenir. Par exemple, on peut couper des tranches d'épaisseur contrôlable avec un FIB (Focused Ion Beam) pour sonder le volume. Cette méthode est adaptée pour des grands volumes comprenant des éléments nanométriques [61]. On peut également utiliser la microscopie à rayon-X en transmission [49, 62]. Les sources synchrotron permettent de scanner des échantillons d'une épaisseur allant

jusqu'au micromètre, avec une résolution d'environ 30 nm. En prenant des clichés et en faisant tourner l'échantillon (typiquement un cliché par degré sur 180°) on peut reconstituer le volume. Le même genre de techniques peut être utilisé avec un microscope électronique à transmission [63]. Le volume étant acquis, il est relativement aisé de le convertir en un volume rempli d'atomes [64].

Ces reconstructions tomographiques sont également des objets très utiles pour la caractérisation structurale. En effet, elles permettent le calcul de nombreux paramètres liés à la courbure, la connectivité, la densité ou la taille des ligaments, par exemple [49,61–63]. Même si c'est la méthode la mieux adaptée pour soit construire un modèle atomistique, soit effectuer des caractérisations structurales, obtenir une reconstruction tomographique nécessite un labeur conséquent et n'est pas accessible par tous les laboratoires. Les dimensions accessibles par cette méthode dépendent également de la technique de reconstruction tomographique. Cependant, si la reconstruction est utilisée pour générer un modèle atomistique, il faudra se limiter aux dimensions habituelles de dynamique moléculaire (volume de boîte de quelques 10^3 nm^3).

I.4.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de l'Au-NP sont peu comprises et dépendent d'un grand nombre de paramètres structuraux. Cette section vise à établir le niveau de compréhension des propriétés mécaniques de l'Au-NP et de l'influence des différents paramètres. Nous étudierons séparément les régime élastique et plastique, puis nous nous intéresserons aux lois d'échelle qui relient la porosité aux propriétés mécaniques.

I.4.3.1 Régime élastique

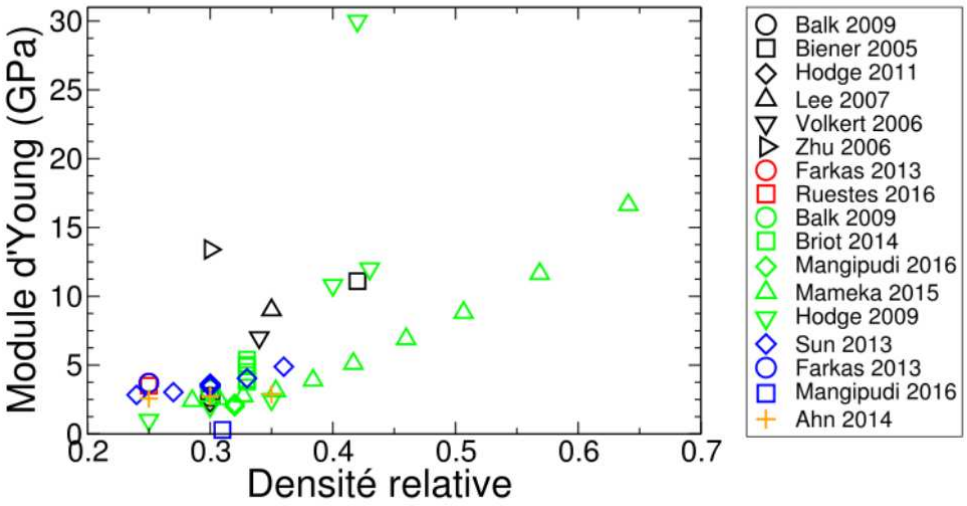


Figure. I.14 – Influence de la densité relative sur le module d'Young. Les symboles noirs (expérimental [65–69]) et rouge (simulation [70,71]) sont des valeurs obtenues en traction. Les symboles verts (expérimental [47,57,65,72,73]) et bleus (simulation [57,58]) sont des valeurs obtenues en compression. Le symbole jaune montre des valeurs obtenues en laser ultrasonique [74].

D'après la figure I.14 et les différentes études citées sur cette figure, expérimentateurs et simulateurs s'accordent à dire que la densité relative a une grande influence sur le module d'Young de l'Au-NP E_{np}

(figure I.14). En l'occurence, plus la densité relative augmente, plus le module d'Young augmente. Ceci est cohérent avec le fait que si ρ tend vers 0 alors E_{np} tend vers 0 GPa et si ρ tend vers 1 alors E_{np} tend vers $\approx$ 78 GPa.

En revanche, l'infuence du diamètre moyen sur E_{np} est moins marquée et nécessite des analyses plus approfondies. En effet, comme le montre la figure I.15, on ne distingue pas de tendance particulière et on voit que la gamme de valeurs est très étendue. Certains auteurs [75] montrent une augmentation marquée de E_{np} en diminuant le diamètre des ligaments. Les valeurs extrêmes sont 5 et 40 GPa en faisant varier le diamètre moyen de la mousse de 40 à 4 nm, respectivement. Il faut toutefois être prudent sur l'interprétation de ces valeurs. En effet, le module d'Young a été calculé par une méthode de flambage de film mince, qui fait intervenir de nombreux paramètres. De plus, il a été montré que l'adsorption d'oxygène [76] influence fortement la mesure de E. Or en diminuant le diamètre des ligaments, on augmente la quantité de surface donc potentiellement la quantité d'oxygène adsorbé. Les auteurs ont infirmé cette hypothèse et proposent plutôt que l'augmentation surprenante de E_{np} vienne de l'augmentation de la densité due à la réduction du volume causée par les contraintes de surface. Également, la quantité d'argent résiduel peut influencer le module d'Young [47].

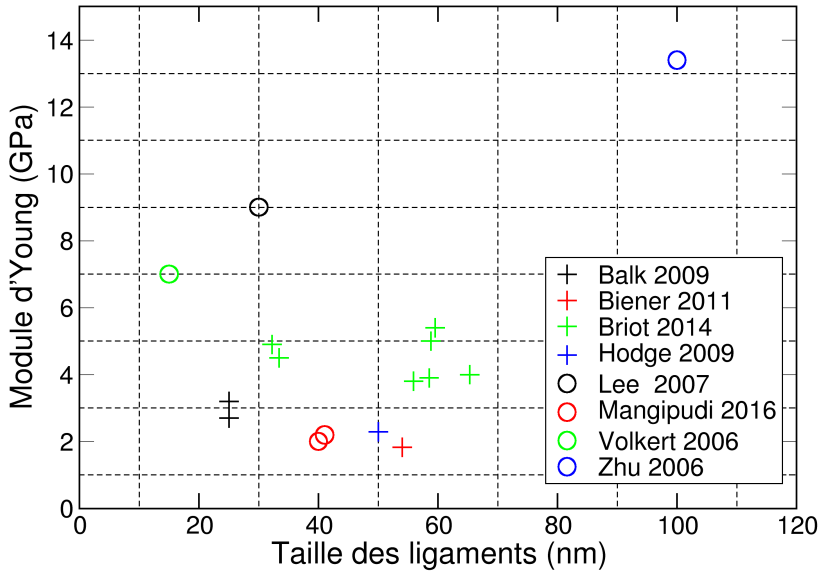


Figure. I.15 – Influence de la taille des ligaments sur le module d'Young [47, 53, 57, 65, 67–69, 72]

Liu *et al.* [77] ont montré que E_{np} est directement lié à la connectivité de la structure et que ses variations sont dues à un effet de densité plus qu'à un effet de taille des ligaments. Badwe *et al.* (expérimental) [78] et Sun *et al.* (simulation) [58] montrent également qu'il n'y a pas de relation particulière entre les propriétés élastiques et la taille des ligaments. En conclusion, la relation entre le module d'Young et le diamètre moyen de l'Au-NP est mal comprise et nécessite d'avantage d'investigations. Notons que l'Au-NP est dans la plupart des cas monocristallin, or l'axe de sollicitation pourrait également avoir un effet sur les propriétés élastiques. Mais nous n'avons pas trouvé d'études sur cet aspect là.

En conséquence, reporter des résultats sur la relation structure-rigidité nécessite de faire une ca-

ractérisation poussée du matériau, à savoir : une quantification rigoureuse en masse et en volume de la densité relative, déterminer la quantité d'argent résiduel, travailler dans une atmosphère contrôlée et quantifier la connectivité de la structure. A notre connaissance il n'existe aucune étude des propriétés élastiques comportant toutes ces caractérisations.

Le coefficient de Poisson élastique ν_e (donc aux faibles déformation) de l'Au-NP est plus faible que celui du massif. En effet, il vaut entre 0.15 et 0.22, en traction [65,79] ou en compression [80]. Dans les travaux de Lührs et al. [80], trois échantillons de diamètres moyens différents ont été soumis à un test de compression uniaxiale. Avec un procédé de corrélation d'images, les auteurs traçent la déformation transverse (ϵ_t) en fonction de la déformation axiale (ϵ_a). On voit que le coefficient de Poisson plastique ($\nu_p = \frac{-\delta\epsilon_t}{\delta\epsilon_a}$) semble dépendre du diamètre moyen de la mousse. En effet, les ν_p des échantillons de diamètres moyens 50 nm et 180 nm varient entre 0.07 et 0.12 et entre 0.15 et 0.22 au cours de la déformation, respectivement. En revanche, le coefficient de Poisson élastique (défini de la même façon que ν_p mais lors de la décharge à différents niveau de déformation) ne montre pas de dépendence particulière avec le diamètre moyen.

I.4.3.2 Régime plastique

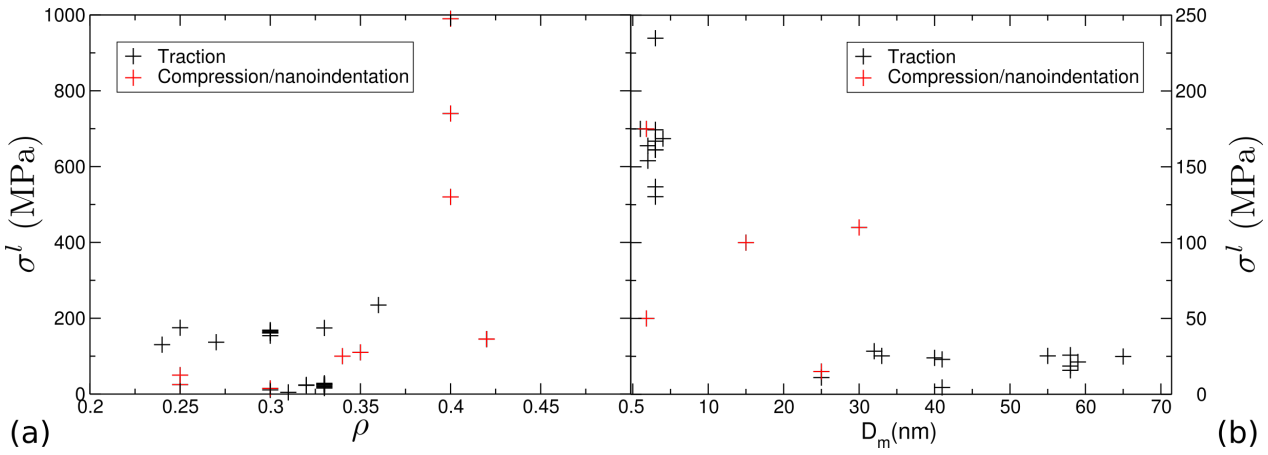


Figure. I.16 – Évolution de la contrainte à la limite élastique en fonction de la densité relative de l'or nanoporeux (a) et en fonction de son diamètre moyen (b), d'après l'ensemble des données (expérimentales et issues de modèles atomistiques, en traction, compression, nanoindentation...) dont nous avons pris connaissance dans la littérature.

Alors que le module d'Young dépend fortement de ρ, la contrainte à la limite élastique ne semble pas y être si sensible, ni en traction ni en compression (figure I.16(a)). En effet, l'ensemble des valeurs que nous avons trouvées dans la littérature, expérimentales ou en simulation ne marquent pas de tendance particulière mais plutôt un nuage de points assez large. Notons que les trois points entre 500 et 1000 MPa ont été obtenus par l'approximation σ^l = dureté. En revanche, σ^l semble augmenter lorsque l'on diminue la taille caractéristique des ligaments [68,81–83], car les contraintes de surface induisent un confinement du ligament et limite la nucléation et la propagation des dislocations. Cette tendance est montrée sur la figure I.16(b) qui rassemble l'ensemble des données expérimentales et en champ de phase que nous avons trouvées dans la littérature, en traction, compression et nanoindentation.

Même si la contrainte à la limite élastique semble peu dépendre du mode de chargement, il existe des différences radicales en traction et en compression lors de la déformation plastique de l'Au-NP. En effet, en traction, l'or nanoporeux est connu pour être fragile [65, 72]. L'échantillon casse sans plasticité

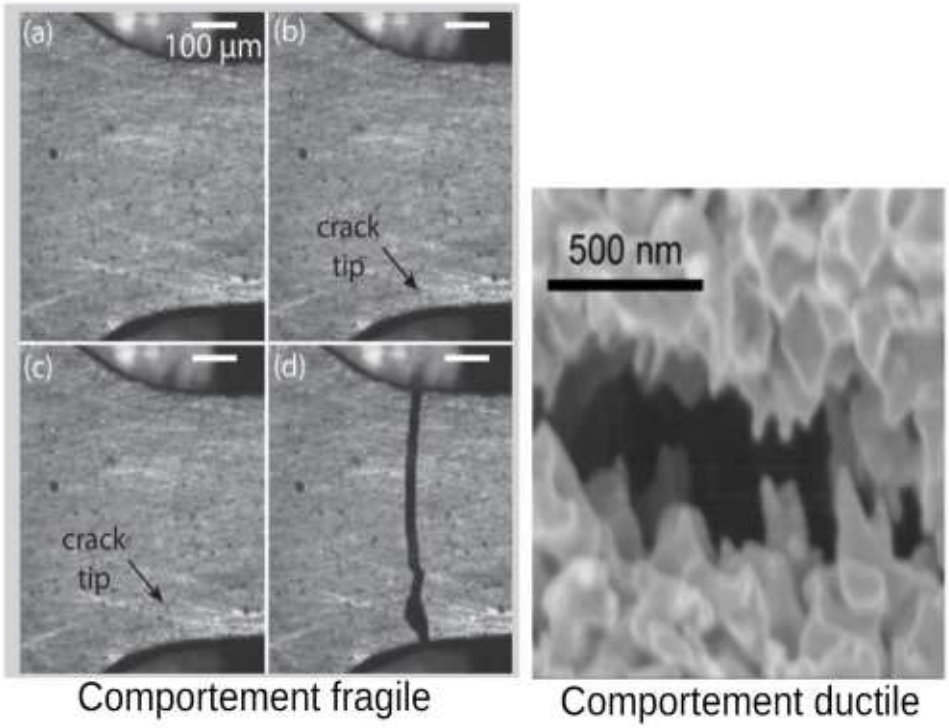


Figure. I.17 – Illustration du comportement globalement fragile (à gauche [65]) et localement ductile (à droite [84]).

apparente si on se fie aux courbes contrainte-déformation ou à l'allure de l'échantillon après le test de traction (figure I.17, gauche). En revanche, des observations au microscope montrent qu'il y a une grande activité plastique dans une zone fine autour de la fracture (figure I.17, droite). Du fait de la complexité structurale du matériau, il est difficile de caractériser finement les mécanismes responsables de la fracture des ligaments individuels et de la localisation de la fracture dans l'échantillon. Les micrographies permettent tout de même de montrer que les ligaments sont déformés jusqu'à 200 % et forment une pointe après leur rupture, ce qui est le signe d'une grande ductilité locale.

En compression et nanoindentation, les pores permettent aux ligaments d'être facilement déformés dans l'ensemble de la structure, ce qui induit une grande ductilité. Gibson et Ashby [85] ont proposé un modèle général pour la compression des matériaux poreux. La courbe contrainte-déformation (compression) type de ces matériaux est représentée sur la figure I.18. On distingue trois régimes sur cette courbe : le régime élastique (linéaire), le régime d'écoulement dans lequel les ligaments plastifient individuellement et enfin le régime de densification qui commence quand les pores se sont effondrés, ce qui implique un durcissement abrupt. L'or nanoporeux dévie légèrement de ce comportement général. En effet, le régime élastique est inexistant ou très court. Les régimes d'écoulement et de densification sont difficilement discernables car ils sont tous les deux caractérisés par un durcissement croissant. Les figures I.19(a) et I.19(b) montrent les courbes contrainte-déformation de trois échantillons en compression ainsi que l'allure des échantillons après des tests de compression et de flexion, respectivement [83].

Une autre différence de comportement entre la traction et la compression est liée aux contributions de surface. Rappelons que la "contrainte" de surface f et l'énergie (ou tension) de surface γ sont reliées par l'équation suivante :

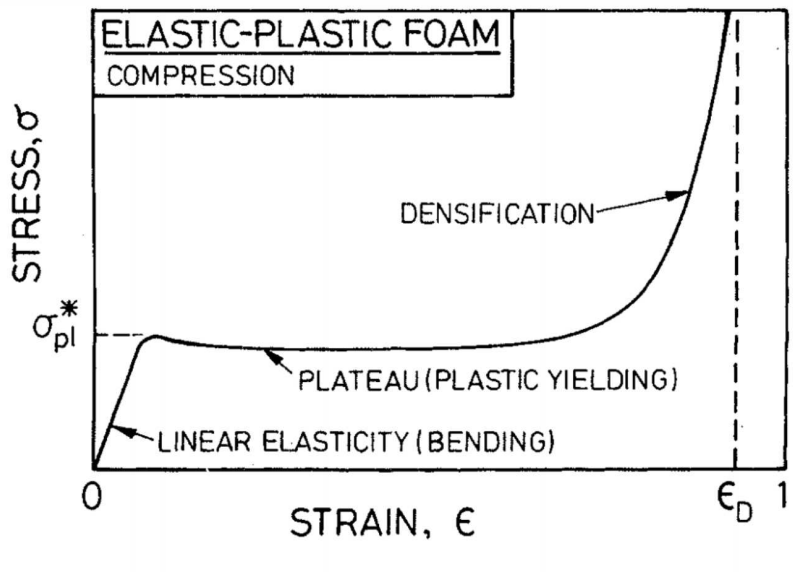


Figure. I.18 – Courbe contrainte-déformation type en compression de matériaux hautement poreux [85].

$$f = \gamma + \frac{d\gamma}{d\epsilon} \tag{I.2}$$

avec $d\epsilon$ la dilatation ou contraction de la surface induite par une variation de γ. f et γ sont toutes les deux exprimées en J.m^{-2}. Plusieurs études [70, 86] montrent que c'est γ qui a le plus d'influence sur les propriétés mécaniques de l'Au-NP. En effet, celle-ci induit un état de compression à l'intérieur des ligaments, ce qui rend la contrainte d'écoulement plus élevée en traction qu'en compression.

Le coefficient de Poisson plastique ν_p présente également une asymétrie tension-compression. En effet, d'après Farkas *et al.* (simulation) [70], celui-ci augmente en traction, plutôt proportionnellement à la contrainte appliquée alors qu'il diminue jusqu'à 0 en compression. Ngô *et al.* (simulation) [60] trouvent également $\nu_p = 0$ sur une large gamme de déformation en compression.

Mécanismes de déformation plastique

En traction, les simulations de Sun *et al.* [58] montrent que la plasticité est divisée en deux phases. Pendant la première, des dislocations partielles se propagent autour du milieu du ligament, menant à la formation de défauts d'empilement. La deuxième phase est une phase de striction, toujours au milieu du ligament, jusqu'à sa rupture. Avant la rupture le ligament n'est épais que de quelques atomes.

En compression, R. Dou et B. Derby [87] montrent par une observation au microscope électronique à transmission que la plasticité est principalement localisée aux noeuds (figure I.20). Ils montrent également que la majorité des défauts cristallins sont des défauts d'empilement et des macles. Les dislocations stockées ou qui se propagent sont essentiellement des partielles de Shockley, et quelques stair-rod. Les simulations de C. Ruestes *et al.* [71] montrent qu'à 40 % de déformation en indentation, les dislocations partielles de Shockley comptent pour 75 % de la longueur de ligne de dislocation totale, et les stair-rod pour 5 %. Ils remarquent également la présence d'autres dislocations mais en quantité inférieure à 1 %.

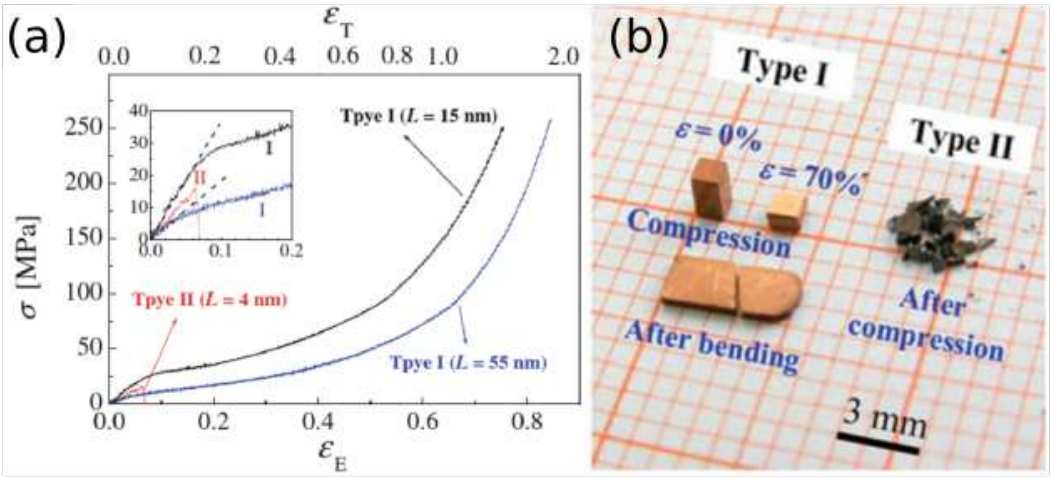


Figure. I.19 – Figures extraites de [83]. (a) Courbe contrainte-déformation des deux échantillons de type I et celui de type II. (b) Allure des échantillons de type I et II après compression et d'un échantillon après flexion. Les échantillons de types I sont initialement sans fracture. Les types II ont volontairement été synthétisés avec des microfractures, les rendant plus fragiles.

I.4.3.3 Lois d'échelle

Lois d'échelle classiques

Les matériaux dont il est question dans cette section sont des matériaux cellulaires à pores ouverts (en anglais "open cell foams"). En mettant en relation les propriétés mécaniques, en l'occurence E_{np} et σ^l, avec la densité des matériaux on distingue une certaine tendance. Gibson et Ashby ont théorisé cette tendance en développant des lois d'échelle pour le module d'Young et la contrainte à la limite élastique [85] :

$$\frac{E_{np}}{E_0} = C_E \times \rho^2 \tag{I.3}$$

$$\frac{\sigma^l_{np}}{\sigma_0} = C_\sigma \times \rho^{1.5} \tag{I.4}$$

Avec E_{np} et σ^l_{np} le module d'Young et la contrainte à la limite élastique du système considéré (ici, Au-NP), E_0 et σ_0 le module d'Young et la contrainte à la limite élastique de la phase solide (ou du matériau massif) et ρ la densité relative. C_E et C_σ sont des constantes d'ajustement adimensionnées qui dépendent de la géométrie des pores ou des ligaments (forme, anisotropie, distribution de taille...). En effectuant une régression sur un grand nombre de valeurs disponibles dans la littérature, on trouve les valeurs usuelles des constantes : $C_E = 1$ et $C_\sigma = 0.3$.

Mise en défaut des lois d'échelle

Les différents tests mécaniques effectués sur l'Au-NP montrent que les valeurs dévient des valeurs

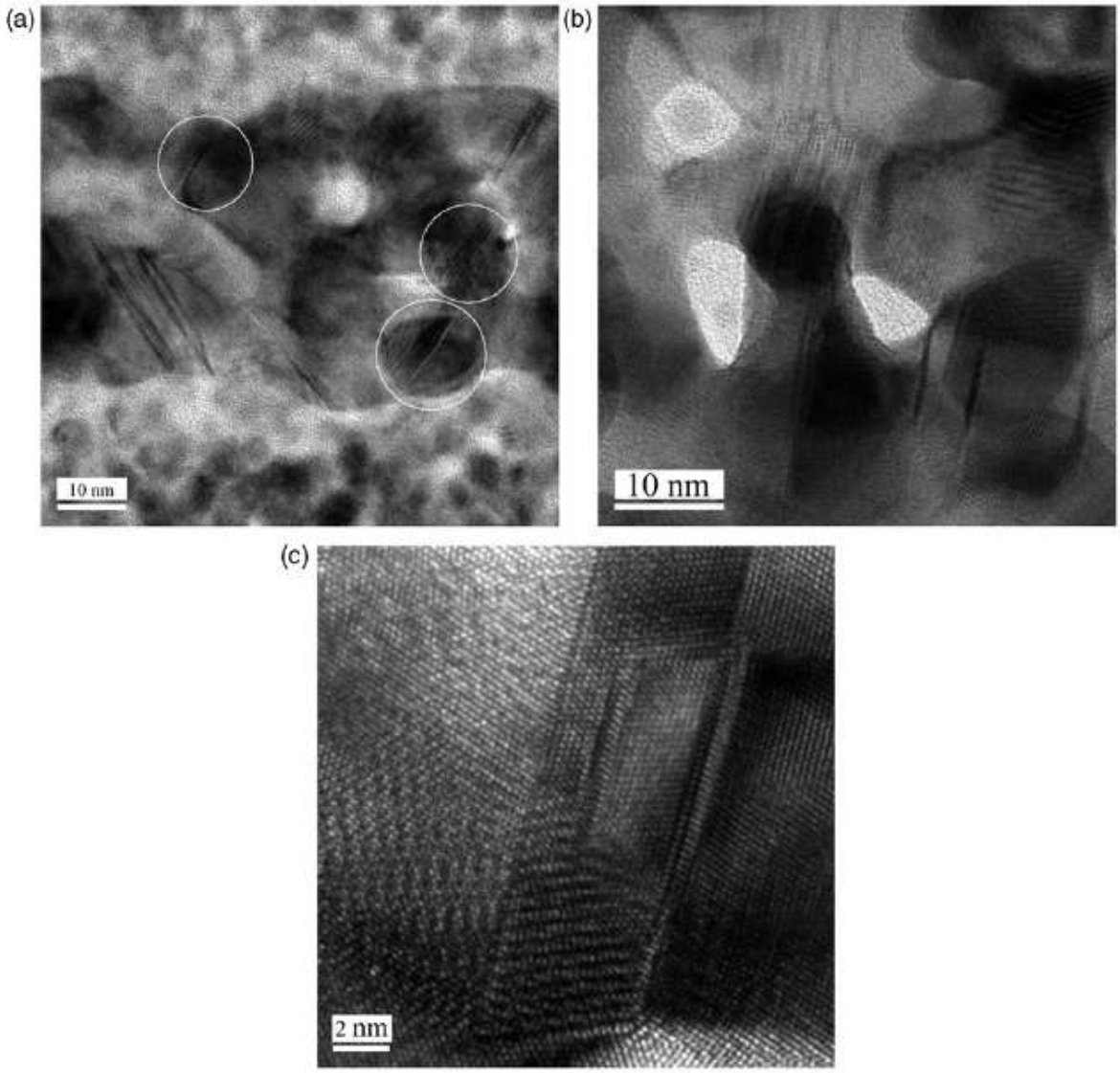


Figure. I.20 – figure extraite de [87]. Traduction de la légende : Micrographies MET de nanofils d'or nanoporeux déformés. (a) Images MET haute résolution d'un nanofil d'or nanoporeux déformé montrant les défauts principalement localisés au noeuds (cercles). (b) Micrographie MET haute résolution d'un noeud dans la structure nanoporeuse déformée montrant des macles. (c) Micrographie MET haute résolution montrant une dislocation partielle de Shockley nucléée dans la macle.

des autres matériaux, en particulier pour le module d'Young. Le débat est toujours d'actualité pour savoir si les lois d'échelle formulées par Gibson et Ashby sont valides pour l'Au-NP, même en ajustant les constantes de géométrie. En effet, E_{np} est plus faible [50, 51, 65, 72, 75, 88, 89] que pour la plupart des autres matériaux à densités égales. Une explication possible dans le cas de l'Au-NP est que plus la densité est faible, plus il y a de matière "inutile" pour supporter la charge [50]. La matière "inutile", sous forme de ligament non connecté est probablement formée pendant la synthèse du matériau. En effet, moins il y a d'or dans l'alliage, plus il est difficile pour la phase d'or de percoler (donc de joindre bout à bout les ligaments porteurs de contrainte). Cela étant établi, on peut corriger les équations d'échelle soit en

prenant une densité relative "effective" [50] soit en rajoutant un paramètre caractérisant le niveau de connectivité de la structure (la topologie) [57]. Il faut également déterminer si on choisit E_0 comme étant la rigidité de l'or massif ou des ligaments dans la structure. En effet, E du massif est supposé constant ($\approx 80\ GPa$) alors que le module d'Young des ligaments augmente si ceux-ci sont inférieurs à 20 nm. La question se pose d'autant plus pour la contrainte à la limite élastique dont l'augmentation est importante à mesure qu'on se rapproche des petits diamètres. En effet, celle-ci augmente d'un facteur ≈ 10 en passant d'un diamètre moyen de 70 nm à 5 nm.

I.5 Conclusions

Nous retiendrons de ce chapitre plusieurs faits :

— L'or massif est un matériau très ductile (en traction et en compression). Il cristallise dans un empilement cubique à faces centrées. Il est déformé plastiquement surtout par la propagation de dislocations de Shockley (parfaites dissociées et maclage) dans des systèmes de glissement {111} <112>.

— La rigidité des nanofils d'or augmente significativement pour des sections inférieures à ≈ 10 nm. L'axe cristallographique suivant lequel les nanofils sont sollicités est un paramètre d'influence sur la mesure de rigidité ($E_{<111>} > E_{<110>} > E_{<100>}$). C'est également le cas pour le massif mais dans ce cas il est plus difficile de le mettre en évidence du fait de la polycristallinité. Les nanofils d'or sont principalement déformés plastiquement par maclage (réorientation du cristal) et par striction, jusqu'à parfois une chaine monoatomique. Ils sont très ductiles puisque la grande quantité de surface favorise le maclage. Ils présentent également des propriétés de pseudo-élasticité et de mémoire de forme. Un revêtement d'oxide amorphe ou de silicium amorphe délocalise la plasticité et rend la structure encore plus ductile et plus flexible. Le revêtement peut également améliorer les propriétés de mémoire de forme en flexion.

— L'or nanoporeux est synthétisé par dissolution sélective des atomes d'argent d'un alliage AuAg. En effet, lorsqu'un atome d'Ag est dissous, il laisse ses voisins Au sous-coordinés. Ceux-ci vont s'agréger par diffusion jusqu'à la dissolution (presque) totale de l'Ag. La densité et les dimensions intrinsèques de la structure obtenues dépendent essentiellement de la composition de l'alliage initial, de la méthode de dissolution choisie (corrosion libre ou potentiostatique) ainsi que de la vitesse de dissolution. Le diamètre des ligaments et des pores, l'état de surface et peut-être la topologie sont sensibles à la température, pendant et après la dissolution (coarsening).

— Les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux sont différentes de celles de l'or massif et de celles des nanofils d'or. Certaines sont problématiques pour la manipulation expérimentale. Par exemple, la grande quantité de surface peut induire une réduction du volume telle que des micro fractures sont introduites juste après la synthèse. Aussi, la fragilité en traction limite l'extension de la structure pour l'actionnement mécanique. La complexité multiéchelle de ces structures nanoporeuses rend difficile les différentes caractérisations.

— A ce jour, les méthodes de champ de phase sont les plus utilisées pour modéliser l'or nanoporeux. Elles consistent à résoudre l'équation de Cahn-Hilliard qui est une représentation de

la décomposition spinodale. Le modèle géométrique peut être converti en modèle atomistique propice à la caractérisation mécanique. Le peu de méthodes de modélisation de l'Au-NP existantes laisse de la place au développement de nouvelles méthodes.

De nombreuses questions restent ouvertes en rapport à l'or nanoporeux ou aux nanofils (que l'on peut considérer comme un modèle de ligament). Nous en avons choisi certaines :

1. Est-ce que les nanofils d'or ont une bonne tenue mécanique lorsqu'ils subissent une déformation cyclique ? Un revêtement dur (coquille) de silicium amorphe permet-il d'améliorer cette tenue mécanique ?
2. Pouvons-nous modéliser l'Au-NP sans avoir recours à une méthode différente de la dynamique moléculaire ?
3. Pourquoi, en traction, la plasticité se localise-t-elle dans un plan unique, rendant l'Au-NP fragile ?
4. L'orientation cristallographique a-t-elle une influence sur l'élasticité de l'Au-NP monocristallin ?
5. Quels sont les mécanismes de déformation des ligaments associés à la transition écoulement-densification en compression proposée par Gibson et Ashby dans le cas de l'Au-NP ?
6. Une coquille de silicium amorphe permet-elle d'augmenter la ductilité de l'Au-NP, en délocalisant la plasticité comme pour les nanofils ?

Chapitre II

Cyclage mécanique d'un nanofil d'or et de nanofils coeur-coquille or-silicium amorphe

Chapitre II. Cyclage mécanique d'un nanofil d'or et de nanofils coeur-coquille or-silicium amorphe

Sommaire

I.1 Défauts cristallographiques 10
I.1.1 Défauts d'empilement 10
I.1.2 Les dislocations 10
I.1.3 Les macles 12
I.2 Propriétés intrinsèques de l'or massif 13
I.2.1 Propriétés élastiques 13
I.2.2 Propriétés plastiques 14
I.3 Nanofils d'or 15
I.3.1 Influence de la structure sur la rigidité 15
I.3.2 Influence de la structure sur les propriétés plastiques 16
I.3.3 Influence d'un revêtement 17
I.4 Or nanoporeux 20
I.4.1 Procédés expérimentaux de synthèse 21
I.4.1.1 Concepts généraux de la synthèse 21
I.4.1.2 Dissolution sélective 21
I.4.1.3 Choix des différents paramètres de dissolution 21
I.4.1.4 Coarsening 22
I.4.2 Méthodes de modélisation 23
I.4.2.1 Champ de phase 23
I.4.2.2 Monte Carlo 24
I.4.2.3 Reconstruction tomographique 24
I.4.3 Propriétés mécaniques 25
I.4.3.1 Régime élastique 25
I.4.3.2 Régime plastique 27
I.4.3.3 Lois d'échelle 30
I.5 Conclusions 32

La structure nanofilaire est la première des deux structures que nous étudions dans cette thèse. Les nanofils sont des objets d'étude intéressants en simulation atomistique puisque les dimensions accessibles le sont également expérimentalement. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'influence d'un revêtement de silicium amorphe sur la réponse mécanique d'un nanofil d'or pendant la déformation cyclique traction-compression.

II.1 Modélisation et méthodes de simulation des nanofils

Les résultats sont obtenus avec un potentiel MEAM (Modified Embedded Atom Method) optimisé par Godet et al. [41]. Quelques valeurs calculées par ce potentiel pour l'or et le silicium sont données en table II.1.

	Au (MEAM)	Au (expérimental)	Si (MEAM)	Si (expérimental)
c_{11} (GPa)	202	202 [90]	169	167 [90]
c_{12} (GPa)	171	170 [90]	65	65 [90]
c_{44} (GPa)	46	45 [90]	84	81 [90]
K (GPa)	181	180 [90]	99	99 [90]
μ <110> {111} (GPa)	26	26 [90]	62	61 [90]
E_c (eV/atome)	3.93	3.93 [91]	4.63	4.63 [91]
a_0 (Å)	4.07	4.08 [92]	5.43	5.43 [92]
$E_{subst}^{Si\ dans\ Au}$ (eV/atome)	-	-	0.64	0.63 (DFT) [93]
$E_{subst}^{Au\ dans\ Si}$ (eV/atome)	1.84	1.55 (DFT) [93]	-	-

Tableau II.1 – Quelques propriétés physiques de l'or et du silicium calculées avec le potentiel optimisé [41]. Les coefficients c_{ij} sont les constantes élastiques, K le module d'élasticité isostatique, μ le module de cisaillement, E_c l'énergie de cohésion, a_0 le paramètre de maille et E_{subst} l'énergie de substitution d'un atome.

Un pas de temps $\Delta t = 1$ fs est utilisé pour intégrer les équations du mouvement de façon stable. Nous avons modélisé un nanofil d'or (NF-Au) et un nanofil coeur-coquille or-silicium amorphe (NF-AuSi). Le NF-Au sert de référence pour étudier l'influence de la coquille. Dans les deux cas, la boîte de simulation a pour dimensions initiales : $L_x = L_y = 340$ Å et $L_z = 205$ Å, $\hat{z}$ étant l'axe principal du nanofil. Les conditions périodiques sont utilisées suivant les trois directions principales. Nous avons veillé à ce qu'il y ait toujours un vide de ≈ 7 nm entre les bords de boite (suivant $\hat{x}$ et $\hat{y}$) et les atomes les plus proches de ces bords. Cela permet d'isoler le nanofil en l'empêchant d'interagir avec lui-même via les conditions périodiques aux bords de la boite.

Nous avons simulé plusieurs cycles de déformation traction-compression (de 0 à 30 % puis de 30 % à 0 %) du NF-AuSi à 300 K et 100 K ainsi que du NF-Au à 300 K en faisant varier la dimension de la boîte suivant $\hat{z}$. A chaque itération nous imposons que la déformation soit homogène dans la boite de simulation. Cela réduit notament la propagation d'ondes dues à la déformation rapide. En effet, la vitesse de déformation vaut 10^8 s^{-1}. La contrainte nominale est calculée en divisant la charge appliquée dans le système F par la section des nanofils avant toute déformation :

$$\sigma_{zz} = \frac{F}{\pi(R_{Au} + e_{Si})^2} \tag{II.1}$$

Avec R_{Au} le rayon du cylindre d'or (coeur) et e_{Si} l'épaisseur du cylindre "creux" (coquille) de silicium, le cas échéant. La figure II.1 montre les deux structures atomiques obtenues par les méthodes décrites dans les deux sections suivantes.

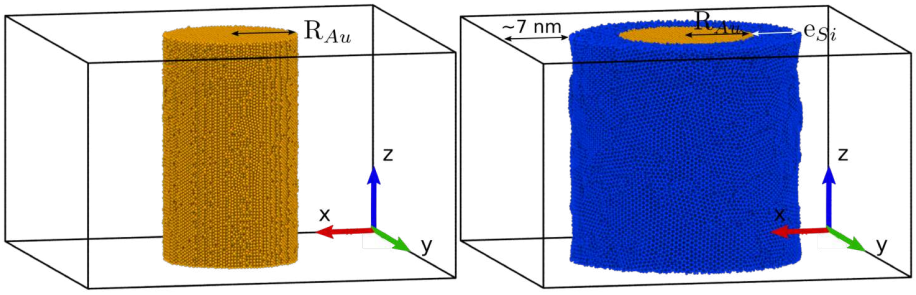


Figure. II.1 – Visualisation du NF-Au (à gauche) et du NF-AuSi (à droite). Les atomes d'or et de silicium sont représentés respectivement en jaune et bleu.

II.1.1 Modélisation du NF-Au

La géométrie du NF-Au est obtenue comme suit. Un cylindre d'axe principal $\hat{z}$, de longueur L_z, de rayon $R_{Au} = 60$ Å et centré en $x = y = 0$ est rempli d'or CFC. Les orientations cristallographiques sont les suivantes : $\hat{x} = [\bar{1}10]$, $\hat{y} = [001]$, $\hat{z} = [110]$. L'énergie de la structure est minimisée par la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces interatomiques soient inférieures à 10^{-6} eV/Å. Une simulation de dynamique moléculaire (DM) est ensuite effectuée pendant 3 ns à 300 K en laissant libre la dimension $\hat{z}$ de sorte à ajuster sa longueur et atteindre une contrainte moyenne résiduelle $\sigma_{zz} \approx 0$ GPa suivant $\hat{z}$. Les caractéristiques du NF-Au sont données dans le tableau II.2.

	L_z (Å)	R_{Au} (Å)	e_{Si} (Å)	N_{Au}	N_{Si}
NF-Au	205	59	0	137 101	0
NF-AuSi	203.7	60	45	137 101	222 256

Tableau II.2 – Caractéristiques structurales des NF-Au et NF-AuSi. L_z et R_{Au} sont la longueur du nanofil suivant $\hat{z}$ et le rayon du cylindre d'or, respectivement. e_{Si} est l'épaisseur de la coquille de Si. N_{Au} et N_{Si} sont les nombres d'atomes d'Au et de Si, respectivement.

II.1.2 Modélisation du NF-AuSi

Le NF-AuSi est obtenu en deux étapes : d'abord la modélisation d'un nanofil de silicium amorphe (a-Si) puis la substitution de son coeur par un cristal d'or. Le nanofil de a-Si est obtenu en plaçant de façon aléatoire des atomes de Si dans un cylindre d'axe principal $\hat{z}$, de rayon 120 Å, centré en $x = y = 0$ et avec une faible densité par rapport aux valeurs expérimentales. Une première minimisation d'énergie est effectuée pour écarter les atomes trop proches pour éviter que le système diverge lors de la simulation de DM qui suit. Cette simulation de DM est effectuée à 2200 K dans l'ensemble NVT pendant 100 ps. Puis le système est refroidi de 2200 K à 1 K pendant 250 ps (soit une vitesse de trempe de $8.8{\times}10^{12}$ K.s^{-1}). Nous avons conscience que cette valeur est un peu élevée par rapport aux valeurs usuelles pour modéliser

le silicium amorphe. Mais nous trouvons qu'elle est suffisante pour modéliser un amorphe de bonne qualité. Enfin, une minimisation d'énergie plus longue (10000 pas avec un critère d'arrêt à 10^{-3} eV sur les forces) est effectuée avec la méthode du gradient conjugué. La fonction de distribution radiale (RDF) de l'amorphe obtenue est en bon accord avec plusieurs études [94, 95] (figure II.2). Sa densité finale est de 0.049 atome/Å^3 qui est très proche de la valeur expérimentale.

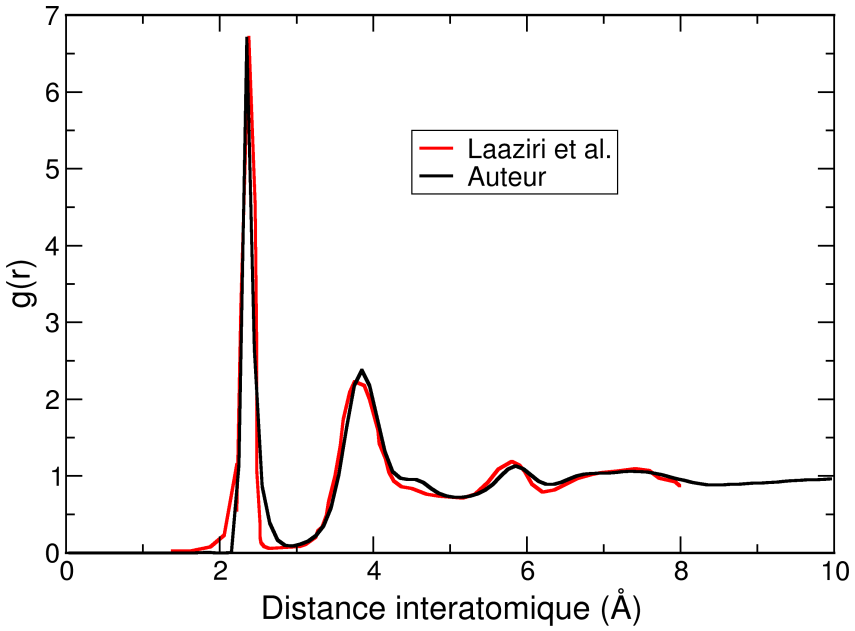


Figure. II.2 – Comparaison de la RDF obtenue dans cette étude et de celle obtenue expérimentalement dans les travaux de Laaziri et al. [96]

Dans la deuxième étape, nous définissons un volume cylindrique d'axe principal $\hat{z}$, centré en $x = y = 0$, de rayon 61 Å, et de longueur L_z. Les atomes de Si dans ce volume sont supprimés. Ensuite remplissons ce cylindre par des atomes d'or avec un empilement CFC selon la même orientation cristallographique que le NF-Au décrit précédemment. Une minimisation par gradient conjugué permet d'atteindre un niveau de force inférieur à 10^{-6} eV/atome. Une simulation de DM à 300 K pendant 1 ns permet ensuite d'atteindre $\sigma_{zz} \approx 0$ GPa en moyenne en laissant libre la dimension selon l'axe $\hat{z}$. Ce run est suffisamment long pour thermaliser le système. Les caractéristiques structurales du NF-AuSi sont données dans le tableau II.2.

II.2 Nanofil Au

Dans cette section nous montrons les résultats obtenus pour 4 cycles traction-compression du NF-Au à 300 K. Cette étude constitue le cas de référence permettant par la suite d'isoler l'effet d'une coquille de a-Si.

II.2.1 1^{er} cycle

Pendant le premier cycle, le NF-Au est déformé élastiquement jusqu'à $\epsilon = 5.0$ %. Son module d'Young vaut $E = 74$ GPa, d'après la pente de la courbe contrainte-déformation entre 0 et 1% (figure II.3). Cette valeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales montrées dans le chapitre 1 qui sont comprises entre 50 et 100 GPa.

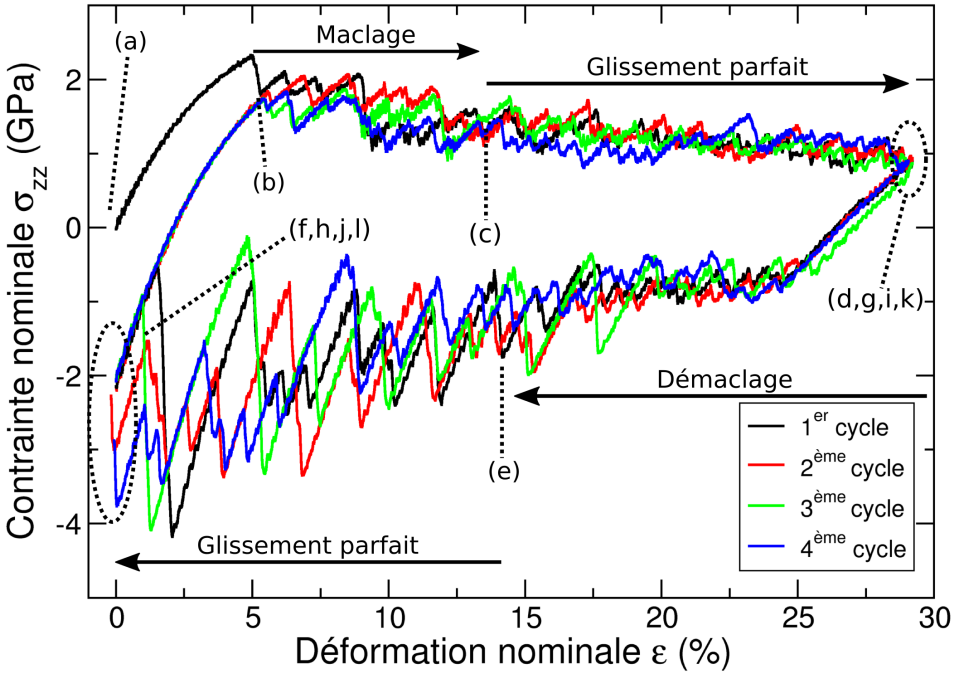


Figure. II.3 – Courbe contrainte-déformation obtenue sur 4 cycles traction-compression pour le NF-Au. Les références (a,b,...,k,l) renvoient à la figure II.4.

Le premier évènement plastique est une avalanche de dislocations [37,41,97] corrélées dans le temps et dans l'espace menant à la nucléation et la croissance d'une macle, ainsi que la nucléation d'une dislocation isolée produisant un défaut d'empilement. Nous avons réalisé une analyse de dislocations avec le logiciel d'analyse et de visualisation Ovito [98] pendant la première chute de contrainte sur la courbe noire de la figure II.3. Trois dislocations partielles de Shockley se propageant dans les directions $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ dans trois plans (111) consécutifs sont nucléées l'une après l'autre menant à la formation de la macle. Notons que ces dislocations ne se propagent pas nécessairement dans le même sens ce qui rappelle le phénomène de rebond étudié par exemple dans la thèse de R. Béjaud [8]. La microstructure à 5.2 % (juste après la chute de contrainte) est montrée en figure II.4(b). Ensuite, jusqu'à 14.6 %, la déformation plastique correspond à la croissance de cette macle par la propagation de dislocations partielles de tête au niveau du joint de macle supérieur suivant $[11\bar{2}]$ (figures II.4(b) à (c)). Entre $\epsilon = 14.6$ % et $\epsilon = 30$ %, la macle ne grandit presque plus. La déformation plastique correspond maintenant au glissement du joint de macle supérieur par la propagation de dislocations parfaites dissociées (que nous appellerons glissement parfait) : figures II.4(c) à (d). La transition entre maclage et glissement parfait a déjà été constatée en simulation [37, 99] mais pas expérimentalement, à notre connaissance. Elle pourrait être en partie expliquée par les

conditions aux limites du nanofil. En effet, les conditions périodiques utilisées en simulation permettent une réorientation du cristal (parent et maclé) par rapport à l'axe de déformation. En l'occurence cette réorientation entre le début et la fin du maclage induit une augmentation du facteur de Schmid de 0.471 à 0.498 et de 0.236 à 0.242 pour les dislocations partielles de tête et de queue, respectivement. En parallèle, les glissements partiels à l'origine de la macle ont créé des rebords à l'intersection entre les joints de macle et la surface qui concentrent la contrainte. Ces deux effets cumulés augmentent la probabilité de nucléer des dislocations partielles de tête mais aussi de queue, donc des parfaites dissociées. Après que la première parfaite soit passée, la marche au niveau du joint de macle supérieur est accentuée. Cela a pour effet de concentrer davantage les contraintes et d'augmenter la probabilité de nucléer plusieurs dislocations parfaites dissociées dans un même plan. Comme le montre la figure II.4(d), ces deux mécanismes (maclage et glissement parfait) modifient de façon significative la structure du nanofil.

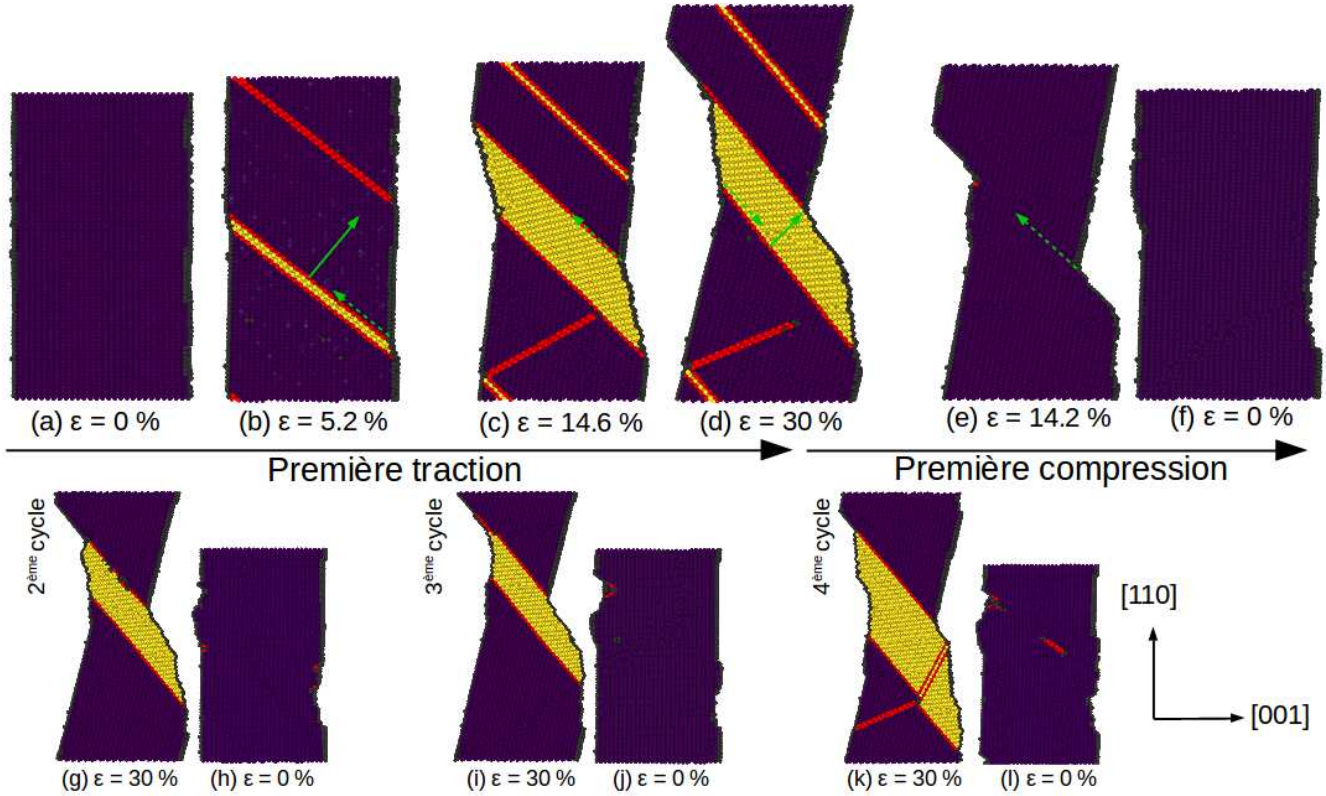


Figure. II.4 – Microstructure du NF-Au au cours de la déformation cyclique. Les figures (a) à (l) correspondent aux références de la figure II.3. Les atomes du cristal parent CFC, les atomes du cristal maclé CFC, les atomes de surface et les défauts d'empilement HC sont respectivement représentés en violet, jaune, gris et rouge.

Pendant la compression, le NF-Au est déformé élastiquement de $\epsilon = 30$ % à $\epsilon = 24.4$ %. Son module d'Young vaut 32 GPa, d'après une regression linéaire effectuée sur le 1^{er} % de déformation. La faible valeur de E comparée à la traction est expliquée par les différents défauts cristallographiques en volume (macle et défauts d'empilement) et par les modifications structurales du NF-Au (réorientation, marche de grande amplitude). Notons que la pente calculée avec la déformation logarithmique "vraie" vaut 41 GPa ce qui réduit la différence. De plus, nous utilisons la contrainte nominale qui consiste à diviser la force par la section initiale du nanofil. Or, à 30 % de déformation, même si la section n'est pas parfaitement définie, elle est réduite. Ainsi la contrainte calculée ici est plus faible que la contrainte "réelle". Ensuite, entre

$\epsilon = 24.4$ % et $\epsilon = 14.2$ % la nucléation et propagation de dislocations partielles dans le joint de macle inférieur mènent au démaclage total de la structure. Après le démaclage (entre $\epsilon = 14.2$ % et $\epsilon = 0$ %), plusieurs dislocations parfaites sont émises dans ce même plan. Les séquences maclage-glissement parfait en traction et démaclage-glissement parfait en compression sont expliquées par les facteurs de Schmid des partielles de tête et des partielles de queue qui sont différents en traction et en compression [29, 30, 36].

On peut voir sur la figure II.3 que l'amplitude des variations de contraintes en compression est plus grande qu'en traction. Cela est principalement dû à la nucléation en cascade de dislocations parfaites en compression alors qu'en traction les dislocations parfaites sont suffisamment espacées dans le temps pour qu'elles ne contribuent pas à une même chute de contrainte sur la courbe $\sigma-\epsilon$. Ces cascades de dislocations parfaites sont relativement bien expliquées par le facteur de Schmid. En effet, en compression, pour cette structure et cette sollicitation, la partielle de queue est plus facilement nucléée que la partielle de tête. Ainsi, si la partielle de tête est nucléée alors la partielle de queue l'est aussi rapidement. En traction c'est l'inverse, ce qui limite la nucléation des partielles de queue, donc des avalanches de parfaites. De plus, à mesure que le NF-Au est comprimé, la hauteur de la marche diminue. Or plus une marche est petite, moins elle concentre les contraintes. Donc la nucléation des dislocations nécessite de plus en plus de contrainte à mesure que la déformation se rapproche de $\epsilon = 0$ %.

A la fin du premier cycle ($\epsilon = 0$ % : figure II.4(f)), le NF-Au retrouve globalement sa forme initiale et tous les défauts cristallographiques de volume (défauts d'empilement et macles) sont "guéris". Cependant, la surface est désormais plus rugueuse et le fil est en compression à $\epsilon = 0$ % ($\sigma_{zz} \approx -2$ GPa, figure II.4(f)). Cela s'explique par le fait qu'il y a eu moins de glissements de plans pendant la décharge que pendant la charge. En effet, on compte plus de plans atomiques suivant $\hat{z}$ à la fin du premier cycle qu'à l'état initial.

II.2.2 Influence du cyclage

Pendant les cycles suivants (deuxième, troisième et quatrième) les courbes contrainte-déformation sont très proches. En effet, le NF-Au est déformé élastiquement de $\epsilon = 0$ % à $\epsilon \approx 5$ % et le nouvel équilibre mécanique ($\sigma_{zz} = 0$) est atteint à $\epsilon = 2.4$ %. Le module d'Young calculé entre 0 et 1 % vaut 113 GPa. Nous nous attendions effectivement à une valeur de E plus élevé par rapport à la première traction : le NF-Au étant dans un état de compression, les atomes sont plus proches entre eux qu'à l'état d'équilibre. Donc la force des liaisons est plus élevée. La pente entre 2.4 % et 3.4 % vaut 64 GPa. Notons que si on calcule E en prenant les déformations logarithmiques "vraies", les pentes entre 0 et 1 % pendant la première traction et entre le nouvel équilibre mécanique (ϵ_{eq}) et ϵ_{eq}+1 % pendant la deuxième traction valent 74 et 71 GPa, respectivement. Les contraintes calculées aux limites élastiques pour chaque cycle qui suit sont presques égales. Cependant, elles sont inférieures à celle du premier cycle. Ceci s'explique par la surface, plus rugueuse après le premier cycle, qui facilite la nucléation de dislocations (cf partie II.4). On retrouve ensuite les séquences maclage-glissement parfait en traction et démaclage-glissement parfait en compression.

Les courbes contrainte-déformation suggèrent que la déformation plastique est réversible au cours du cyclage. Cette conclusion est en partie vraie et expliquée par le fait qu'aux faibles déformations, le maclage est favorisé. En effet, comme expliqué expérimentalement [14], les nanofils qui maclent montrent un comportement de pseudo-élasticité, donc de déformation réversible. Mais dans notre cas, le maclage est suivi d'un cisaillement intense au niveau d'un joint de macle causant le glissement parfait de celui-ci. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de simulation de Rezaei et al. [99] qui montrent des mécanismes de déformation similaires et ceux de Liang et al. [37] qui montrent que le NF est déformé par striction après le maclage. On retrouve les traces de ces glissements parfaits en fin de cycle ($\epsilon = 0$:

figure II.4(a,f,h,j,l)) par la présence de rugosités. L'amplitude de ces rugosités augmente en fonction du nombre de cycles effectués. Il faudrait effectuer un plus grand nombre de cycles pour savoir si le cyclage a tendance à détériorer encore plus la structure ou si le nanofil converge vers une structure stable. En conséquence, nous parlerons de déformation quasi-réversible plutôt que réversible.

II.3 Nanofil AuSi

II.3.1 1^{er} cycle

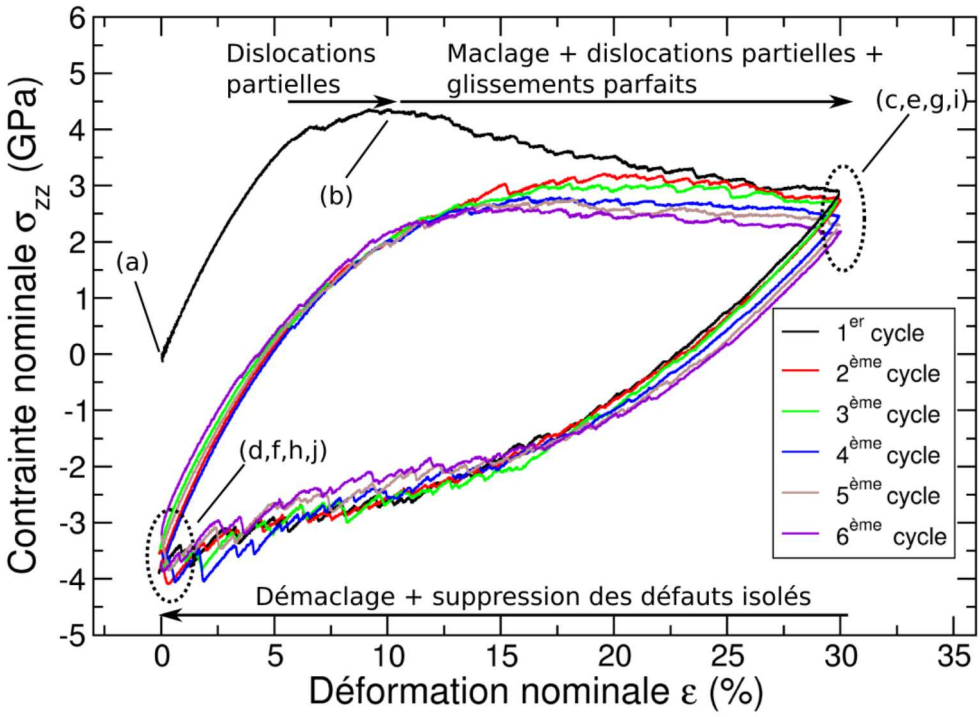


Figure. II.5 – Courbe contrainte-déformation de 6 cycles traction-compression du NF-AuSi. L'épaisseur de la coquille est de 4.5 nm. La température est de 300 K. Les références (a,b,...,j) renvoient à la figure II.6.

Les courbes contrainte-déformation de six cycles traction-compression du NF-AuSi à 300 K sont montrées en figure II.5. Pendant la première traction, le NF-AuSi est déformé élastiquement jusqu'à $\epsilon = 5.8$ %, avec un module d'Young $E = 90$ GPa, plus grand que celui du NF-Au en raison de la présence de la coquille de silicium. Ensuite, contrairement au cas du NF-Au, la courbe contrainte-déformation ne montre pas le comportement en dent de scie associé aux avalanches de dislocations. En effet, entre 5.8 % et 10.1 %, seules des dislocations partielles de Shockley isolées sont nucléées, sans avalanche, ce qui limite les chutes de contrainte. Aucune macle ne s'est formée (figure II.6(b)). Notons qu'un système de glissement est privilégié. Cela est probablement expliqué par une légère différence entre les facteurs de Schmid causée par la réorientation du cristal (cf partie II.2.1). Après $\epsilon = 10.1$ %, plusieurs macles croissent et des dislocations parfaites et partielles isolées sont nucléées et traversent le coeur d'or. La coquille de silicium est la raison principale expliquant la décorrélation spatiale des dislocations ainsi que le retard de la formation de macles, par rapport au cas du NF-Au. En effet, l'interface Au-Si est source

de défauts qui permettent la nucléation de dislocations de façon plus homogène le long de l'interface, ce qui préserve la morphologie du coeur. Cependant, la surface de la coquille est plus rugueuse à $\epsilon = 30$ % (figure II.6(c)) en comparaison à $\epsilon = 0$ % (figure II.6(a)).

Pendant la première compression, le NF-AuSi est déformé élastiquement entre $\epsilon = 30$ % et $\epsilon = 25$ %. Une régression linéaire entre 30 et 29 % permet de calculer la pente : $E = 50$ GPa. La pente calculée avec la déformation logarithmique sur le premier pourcent vaut 63 GPa. Entre $\epsilon = 25$ % et $\epsilon = 0$ % les mécanismes de déformation plastique sont similaires à ceux observés en traction. En effet, on observe la nucléation et propagation de dislocations partielles responsables du démaclage, ainsi que la nucléation et propagation de dislocations partielles et parfaites isolées. A la fin du premier cycle, tous les défauts cristallographiques dans le coeur (macles, défauts d'empilement) sont guéris (figure II.6(d)). Cependant, la surface de la coquille semble plus rugueuse (figure II.6(d)) qu'à l'état initial (figure II.6(a)). De plus, l'interface est moins bien définie à la fin du premier cycle en raison d'une légère interdiffusion entre l'or et le silicium. Un phénomène similaire est observé dans le cas d'un système coeur-coquille Au-Ni [100]. Pour les mêmes raisons que dans le cas du NF-Au, le NF-AuSi est dans un état de compression à $\epsilon = 0$ % à la fin du premier cycle ($\sigma_{zz} \approx -3.7$ GPa).

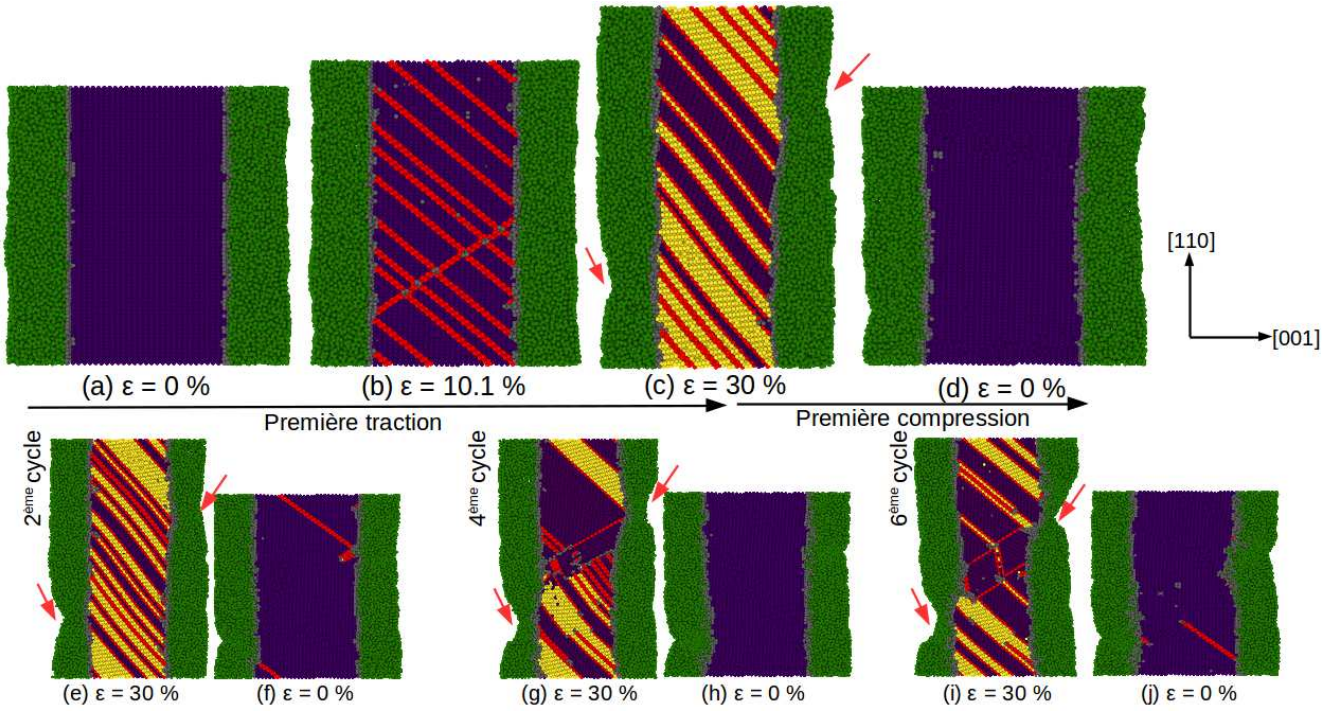


Figure. II.6 – Microstructure du NF-AuSi au cours de la déformation cyclique. Les figures (a) à (j) correspondent aux références de la figure II.5. Les atomes du cristal parent CFC, les atomes du cristal maclé, les défauts d'empilement HC, les atomes d'or interfaciaux et les atomes de silicium sont respectivement représentés en violet, jaune, rouge, gris et vert. Les flèches rouges pointent les tranchées.

II.3.2 Influence du cyclage

II.3.2.1 Courbe $\sigma - \epsilon$ et mécanismes de déformation

Pendant le deuxième cycle, le NF-AuSi est déformé élastiquement jusqu'à $\epsilon = 6.7$ % et atteint un nouvel équilibre mécanique à 4.9 % (figure II.5(rouge)). Les pentes entre 0 et 1 % et entre 4.9 et 5.9 % valent 106 GPa et 39 GPa, respectivement. Elles valent 106 GPa et 54 GPa respectivement en prenant les déformations logarithmiques. La courbe contrainte-déformation est différente de la première traction avec une contrainte maximale plus faible (3.2 GPa contre 4.35 GPa), atteinte à plus haute déformation (19.6 % contre 10 %). De plus, la contrainte d'écoulement est légèrement plus faible alors que les mécanismes de déformation plastique sont identiques. En revanche, la compression du deuxième cycle est très proche de celle du premier cycle à la fois en terme de variations de contraintes et de mécanismes de déformation.

Les courbes des cycles suivants sont presque superposées même si on voit que la contrainte maximale et la contrainte d'écoulement diminuent légèrement en fonction du nombre de cycles effectués (cf section II.4.2). En parallèle, l'analyse de la coquille montre que des tranchées se forment en surface pendant les tractions, celles-ci étant de plus en plus profondes et larges à mesure que le nombre de cycles augmente (figures II.6(c,e,g,i)). Celles-ci ne sont que partiellement guéries pendant les compressions (figure II.6(d,f,h,j)).

II.3.2.2 Répartition de la contrainte au cours des cycles

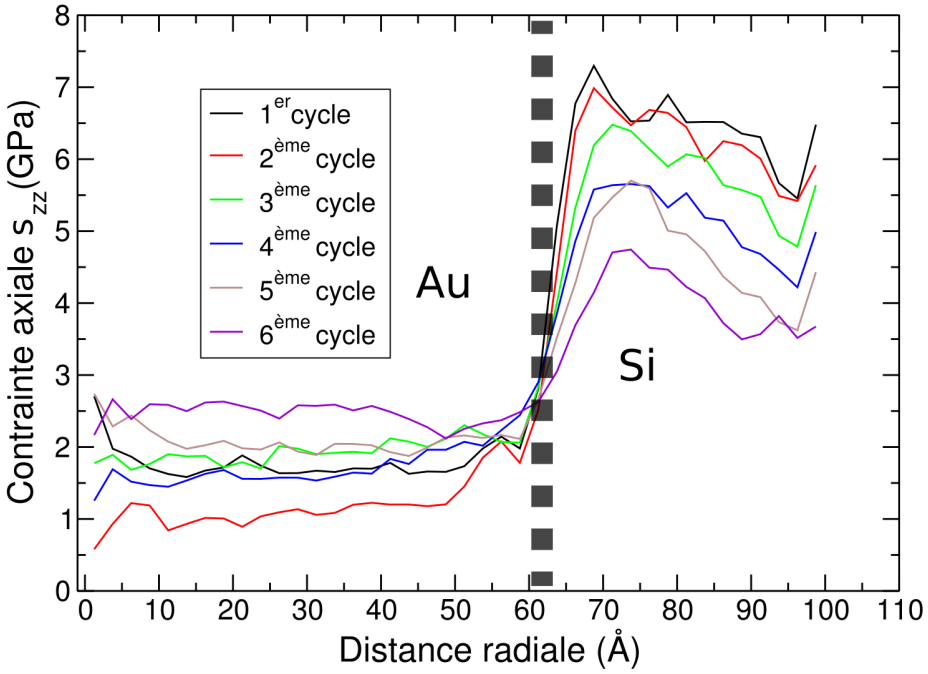


Figure. II.7 – Répartition de la contrainte dans le NF-AuSi à 30 % de déformation pendant les 6 cycles traction-compression.

Dans le but de comprendre pourquoi la contrainte d'écoulement diminue au cours des cycles, nous avons tracé les variations de contraintes axiales à $\epsilon = 30$ % en fonction de la position radiale dans le fil et du nombre de cycles effectués (figure II.7). Pour obtenir ces courbes, nous avons calculé les contraintes atomiques moyennées dans des cylindres creux d'épaisseur constante à différents rayons. Notons que plus la distance radiale augmente, plus la contrainte locale contribue à la contrainte globale. En effet, plus le rayon augmente, plus le nombre d'atomes pris en compte dans les cylindres creux est élevé, puisque le volume d'un cylindre dépend de son rayon au carré.

L'étude du coeur d'or (distances radiales inférieures à 60 Å) montre qu'il n'y a pas de tendances particulières en fonction des différents cycles. Les variations constatées sont dues aux différentes configurations structurales à chaque cycle. Ces variations sont atténuées sur la courbe contrainte-déformation puisqu'elles sont pondérées par un plus petit nombre d'atomes que celles de la coquille.

En revanche, on voit que la contrainte dans la coquille de silicium diminue en fonction du nombre de cycles. Cette analyse suggère que la diminution de la contrainte d'écoulement observée sur la courbe contrainte-déformation provient d'une chute progressive de la contrainte dans la coquille. Nous pensons que cette chute de contrainte est directement liée à la formation progressive des tranchées. Nous détaillerons cette idée dans la partie II.4.2.

II.3.3 Influence de la température

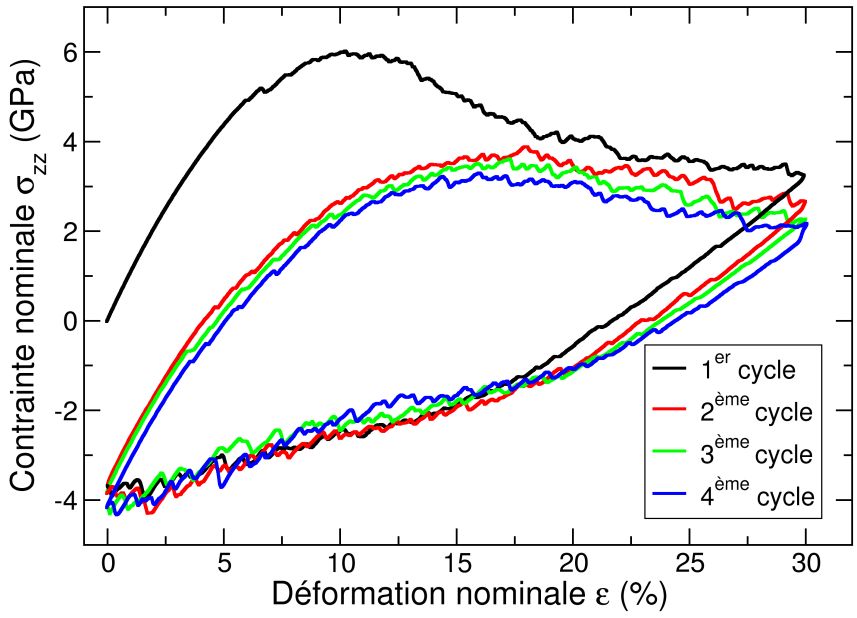


Figure. II.8 – Courbes contrainte-déformation de 4 cycles traction-compression du NF-AuSi. L'épaisseur de la coquille est de 4.5 nm. La température est de 1 K.

Pour étudier l'influence de la température, nous avons effectué 4 cycles traction-compression du NF-

AuSi à 1 K. Les courbes contraintes déformation obtenues sont montrées en figure II.8.

Pendant le premier cycle, le nanofil est déformé élastiquement jusqu'à 6.0 % avec un module d'Young de 110 GPa calculé sur le premier pourcent. Cette valeur est plus grande qu'à 300 K, en accord avec le fait bien connu que les matériaux sont généralement plus rigides à 0 K qu'à 300 K. Comme pour l'étude à 300 K, la contrainte maximale est plus élevée pour la première traction que pour les autres. Pour les quatre tractions, les évènements plastiques sont la nucléation et propagation de quelques dislocations partielles isolées et surtout la croissance d'une unique macle (figure II.9(a,c,e,g)). Aux plus grandes déformations, la macle induit la striction du coeur, et semble être corrélée à la formation des tranchées dans la coquille de silicium. Cependant, la striction du coeur est moins marquée que dans le cas du NF-Au du fait de la quasi absence de glissement parfait d'un des joints de macle.

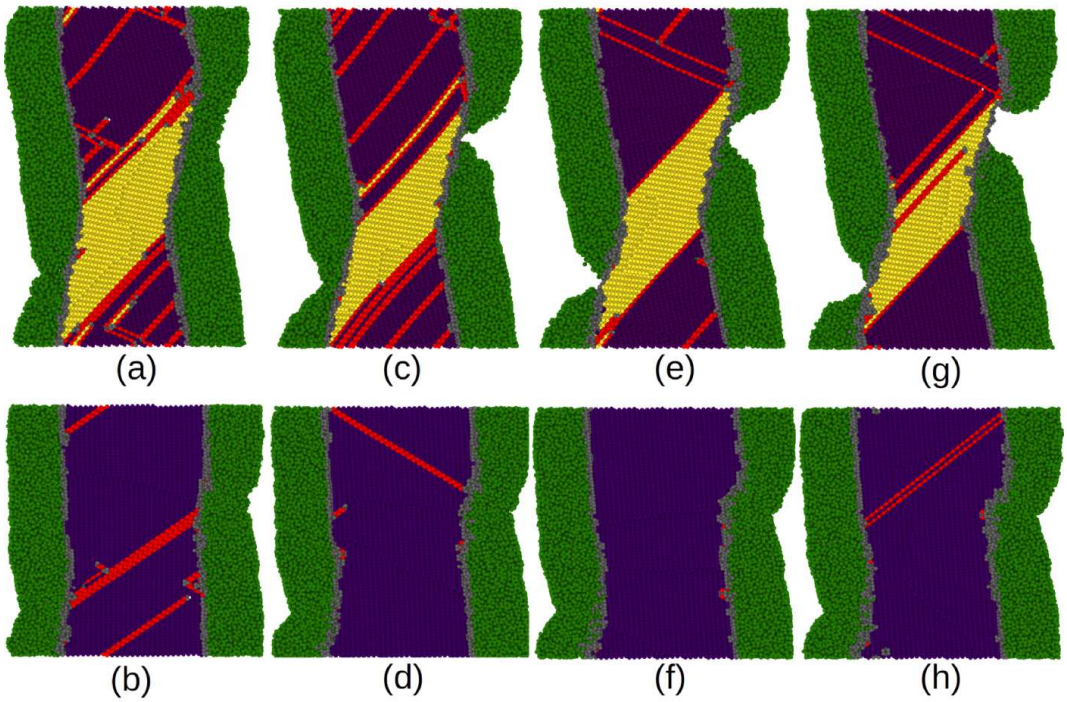


Figure. II.9 – Microstructure du NF-AuSi au cours de la déformation cyclique à 1 K. Les figures a,c,e,g et b,d,f,h correspondent respectivement à l'état du NF-AuSi à $\epsilon = 30$ % et $\epsilon = 0$ % pendant les cycles 1,2,3 et 4. Les atomes du cristal parent CFC, les atomes du cristal maclé CFC, les atomes d'or interfaciaux, les défauts d'empilement HC et les atomes de silicium sont représentés en violet, jaune, gris, rouge et vert, respectivement.

Pendant les compressions, les différents évènements plastiques (partielles de Shockley et parfaites) permettent de revenir à un état sans macle et avec peu de défauts d'empilement résiduels. Les larges tranchées ne sont que partiellement guéries à la fin des cycles et la morphologie du coeur est détériorée, proportionnellement à l'ouverture des tranchées (figure II.9(b,d,f,h)).

II.3.4 Influence de la déformation maximale

Nous avons effectué trois cycles de déformation du NF-AuSi à 300 K avec une coquille d'épaisseur 4.5 nm mais cette fois-ci avec une déformation maximale de 9 %. Encore une fois, la contrainte est plus élevée pendant la première traction que pour les autres (figure II.10(haut)). Cependant, la différence entre

la première traction et les autres est largement moins marquée que pendant les cycles à 30 %. Les courbes contrainte-déformation des deux cycles suivants sont très proches du premier et quasi-superposées entre elles. Ceci est en accord avec l'analyse des microstructures à 9 % pendant les trois cycles (figure II.10(bas)). En effet, on voit que les défauts plastiques sont nucléés exactement aux mêmes endroits pendant les trois cycles ce qui montre une réversibilité remarquable, au moins sur 3 cycles. Un oeil avisé remarquera tout de même qu'il y a un défaut d'empilement supplémentaire sur les cycles 2 et 3 par rapport au premier. La surface de la coquille et l'interface entre l'or et le silicium semblent également rester intactes au cours des cycles. Ceci confirme que ce sont des évènements plastiques plus importants, comme le passage de dislocations parfaites ou la formation de tranchées dans la coquille, qui sont à l'origine de l'irréversibilité de la déformation pour les cycles à 30 %.

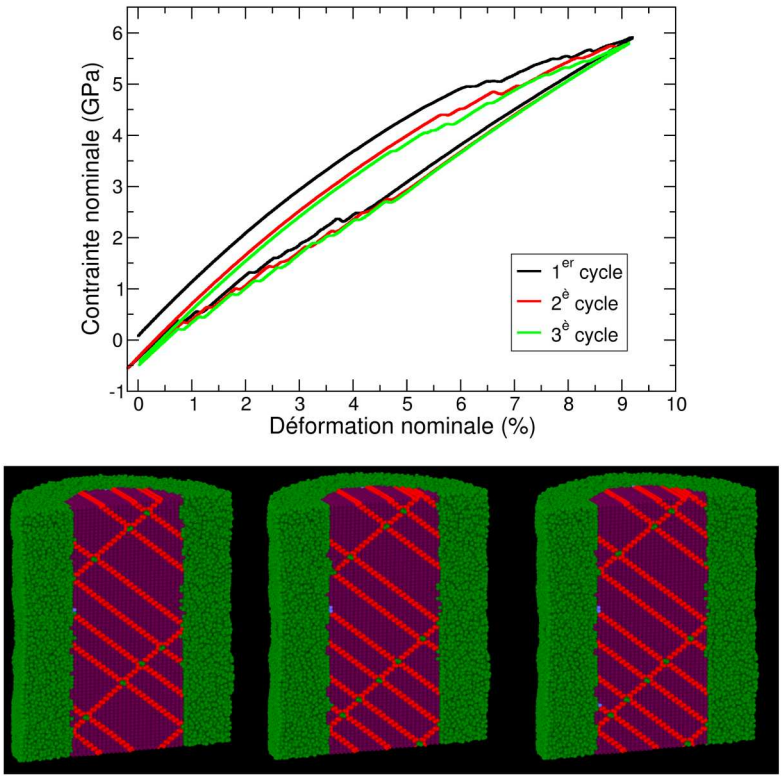


Figure. II.10 – En haut : courbe contrainte-déformation du AuSi-NF déformé à 300 K sur 3 cycles traction-compression de 0 à 9 %. En bas : microstructures du AuSi-NF à 9 % de déformation pendant les cycles 1,2 et 3 de gauche à droite respectivement.

II.3.5 Influence de l'épaisseur de la coquille

Nous avons également effectué un cycle de déformation avec une coquille plus fine (1 nm au lieu de 4.5 nm). Les courbes contrainte-déformation de traction et de compression ressemblent à celles du système avec une coquille plus épaisse (figure II.11(f)). Toutefois, le module d'Young (75 GPa) et la contrainte maximale (2.5 GPa) sont plus faibles (90 GPa et 4.35 GPa pour le système avec la coquille plus épaisse, respectivement) puisque la proportion de silicium est plus petite. L'étude de la microstructure (figure II.11(a-e)) révèle des similitudes avec la déformation du NF-Au ainsi qu'avec le NF-AuSi

d'épaisseur 4.5 nm. Par exemple, les dislocations nucléées et propagées sont des partielles de Shockley et des parfaites, dans les mêmes systèmes de glissement. De plus, on voit qu'à la fin de la traction, une grande macle s'est développée (figure II.11(d)), comme pour le NF-Au mais que cette macle est la résultante de plusieurs macles nucléées indépendamment le long de l'interface, comme pour le NF-AuSi de 4.5 nm. A la fin du cycle, tous les défauts cristallographiques (macles et défauts d'empilement) sont guéris. L'analyse de la coquille permet d'affirmer que celle-ci conserve son intégrité tout au long du cycle, contrairement au NF-AuSi de coquille plus épaisse. En effet, la coquille semble rester continue et homogène, c'est à dire sans tranchée et en adaptant sa morphologie à celle du coeur. Cependant, il faudrait étudier son comportement sur plusieurs cycles pour apporter une conclusion plus définitive.

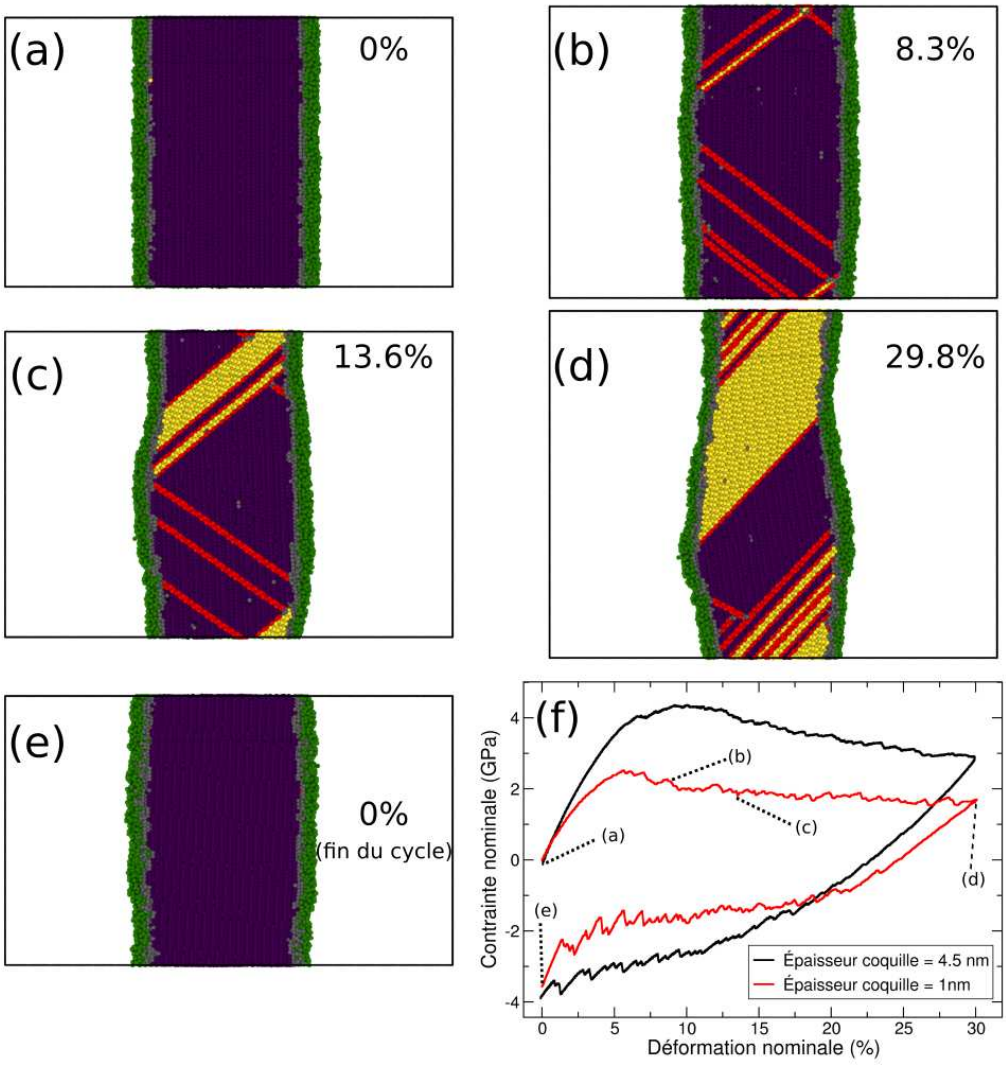


Figure. II.11 – (a-e) : Evolution de la microstructure avec une coquille d'épaisseur 1 nm sur un cycle. En violet, jaune, rouge, gris et vert sont respectivement représentés : les atomes d'or du cristal parent et du cristal maclé, les défauts d'empilement, les atomes d'or amorphes à l'interface et les atomes de silicium. (f) : Courbes contrainte-déformation du NF-AuSi avec des coquilles d'épaisseur 4.5 nm (noir) et 1 nm (rouge).

II.4 Discussions

II.4.1 Singularité du premier cycle

Sur les figures II.3, II.5 et II.8, les premiers cycles de déformation sont différents des suivants. Cela est particulièrement vrai pour le NF-AuSi. Nous attribuons ceci à la création de défauts surfaciques et interfaciaux (rugosité à l'interface, interpénétration des deux phases, marches en surface...) au cours du premier cycle (partie II.3.1). Or, des défauts comme les marches sont de bons concentrateurs de contrainte [101]. Donc, après le premier cycle, le niveau de contrainte à appliquer pour nucléer une dislocation est moindre.

Nous pensons également qu'à cela s'ajoute un effet indirect des grandes vitesses de déformation utilisées en DM. En effet, un cycle étant effectué en ≈ 6 ns, les défauts structuraux créés au cours de la déformation ne peuvent pas être bien relaxés thermiquement en si peu de temps. Ainsi, la structure conserve des défauts qui n'existeraient peut-être pas expérimentalement puisque le temps d'un cycle (donc de relaxation thermique) est beaucoup plus long (voir section II.4.2.3).

II.4.2 Affaiblissement de la coquille - Diminution de la contrainte d'écoulement

II.4.2.1 Formation des tranchées

Pour investiguer la formation des tranchées, nous avons calculé les déplacements des atomes à différents états de déformation du NF-AuSi à 1 K (figure II.12). L'analyse des simulations à 300 K donne des résultats similaires à ceux présentés ci-après, mais sont moins marquants puisque les tranchées se forment moins rapidement. La figure II.12(a) montre le déplacement des atomes juste après le passage de la première dislocation partielle en traction du NF-AuSi à 1 K. Les positions atomiques de référence prises pour calculer les déplacements sont les positions juste avant le passage de la dislocation. On voit que la partie supérieure droite du coeur d'or à l'intersection avec la coquille est déplacée vers le haut, et non dans la direction du glissement (figure II.12(b). Ceci est expliqué par le fait que la coquille dure agit comme un mur et contraint les atomes d'or à changer leur direction de déplacement. En effet, on ne voit pas clairement de marche à l'interface, comme on en verrait sur une surface. De plus, l'ordre cristallin de l'or proche de l'interface est perdu. Une image vulgarisée de l'interaction entre le coeur et la coquille dont nous discutons ici est la formation de certaines chaines de montagnes lorsque deux plaques continentales se rencontrent. Un élément supplémentaire pour illustrer ceci est basée sur la courbure des plans atomiques. En effet, les plans dans le NF-AuSi à 1 K à 30 % dans le premier cycle sont courbés (figure II.9(a et b)) alors qu'ils sont parfaitement rectilignes à 30 % dans le quatrième cycle (figure II.9(g)), lorsque la coquille est totalement fracturée et n'oppose plus de résistance. Pour finir le raisonnement sur l'origine des tranchées, la continuité des déplacements entre les atomes du coeur d'or et ceux de la coquille de silicium indique que la force qu'exerce le coeur sur la coquille est suffisante pour déplacer les atomes de la coquille. Ces déplacements tendent à s'opposer de part et d'autre du défaut d'empilement ce qui cisaille la coquille. C'est donc bien le cisaillement de la coquille par les glissements dans le coeur d'or qui est en partie responsable de la formation et de l'agrandissement des tranchées, en plus de la traction imposée.

II.4.2.2 Rôle de la température

La fracture plus rapide de la coquille à 1 K en comparaison à 300 K suggère que la formation des tranchées est en partie dûe à une relaxation thermique insuffisante. En effet, la diffusion des atomes est

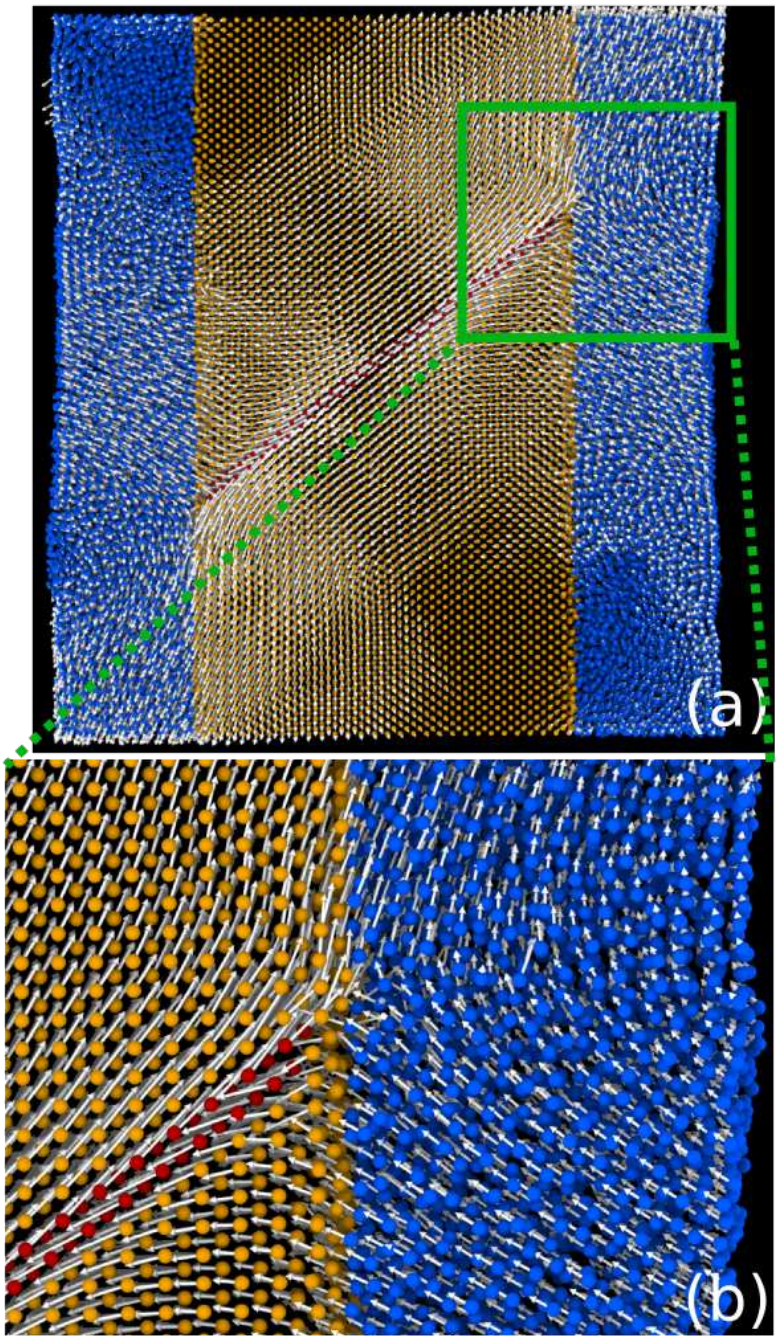


Figure. II.12 – (a) Coupe du NF-AuSi à 1 K juste après le passage de la première dislocation partielle pendant la première traction. (b) Zoom de (a). Les atomes d'or et de silicium sont représentés en jaune et bleu, respectivement. Les atomes en rouge sont les atomes d'or dans un empilement HC. Les flèches blanches représentent les déplacements relatifs aux positions de référence (juste avant le passage de la dislocation).

presque inexistante à 1 K. Cela a pour conséquence d'empêcher que les atomes de Si hors de la tranchée migrent pour combler cette dernière. Cela explique pourquoi à 1 K la coquille est presque totalement

fracturée pendant le deuxième cycle alors qu'à 300 K, elle ne l'est que partiellement au sixième cycle.

II.4.2.3 Rôle de la vitesse de déformation

Une autre grandeur, en lien avec la relaxation thermique est la vitesse de déformation. En effet, en déformant très vite, les atomes Si n'ont pas le temps de reformer des liaisons avec leurs voisins, menant à l'accentuation des tranchées et la diminution progressive de la contrainte d'écoulement (cf partie II.3.2). Or dans les simulations de DM les vitesses de déformation sont environ $10^8 - 10^{12}$ fois plus grandes qu'expérimentalement. Avec les moyens de calcul disponibles, nous pourrions au mieux diminuer ce facteur de quelques ordres de grandeur, ce qui aurait un impact probablement négligeable. De plus, les temps de relaxation des amorphes sont plus longs que la plupart des autres matériaux.

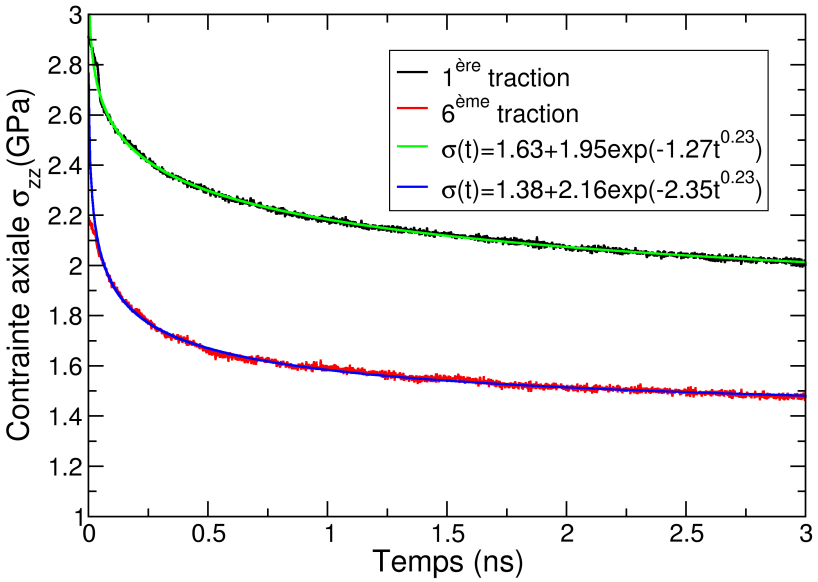


Figure. II.13 – Evolution de la contrainte nominale du NF-AuSi pendant un recuit thermique de 3 ns à 300 K. Les deux structures initiales (à 0 ns) sont le NF-AuSi à ϵ =30 % pendant le premier cycle et le NF-AuSi à ϵ =30 % pendant le sixième cycle.

Pour contourner ce problème, nous avons relaxé deux configurations correspondant au NF-AuSi à $\epsilon = 30$ % pendant le 1^{er} cycle et le 6^{eme} cycle, à 300 K pendant 3 ns mais sans appliquer de déformation. Ceci dans le but d'investiguer la relaxation avec une déformation infiniment lente (en l'occurence nulle). La figure II.13 montre l'évolution de la contrainte dans le NF-AuSi en fonction du temps, pour les deux configurations. A la fin des 3 ns, les contraintes axiales sont réduites de 45 % et 32 % pour les cycles 1 et 6, respectivement. Pour aller plus loin, nous avons extrapolé les deux courbes (via une fonction exponentielle décroissante) à un temps comparable à l'expérimental, soit 1 s. La contrainte initialement égale à 2.95 GPa (2.2 GPa) pour le premier (sixième) cycle est extrapolée à 1.63 GPa (1.38 GPa). La différence de contraintes entre le premier et le sixième cycle, qui passe de 0.75 GPa à 0.25 GPa, est significativement réduite.

Pour apporter des éléments supplémentaires en faveur de la mauvaise relaxation de la coquille, nous avons tracé l'énergie par atome en fonction de la distance radiale à la fin de chaque cycle, donc à $\epsilon = 0$ (figure II.14(a)). Nous voyons que l'énergie de la coquille augmente plus pendant le premier cycle que pendant les suivants. Nous voyons également que l'énergie du coeur d'or reste constante en fonction du nombre de cycles effectués. Nous avons également effectué un recuit de 3 ns à 300 K à la fin du premier cycle à $\epsilon = 0$ % puis nous avons tracé l'énergie par atome en fonction de la distance radiale à différents instants de la relaxation (figure II.14(b)). L'ensemble de ces éléments montre que c'est l'énergie de la coquille qui diminue au cours du temps et au cours du cyclage (l'énergie du coeur d'or reste quasiment constante). Cet ensemble d'analyses montre donc que la vitesse de déformation joue indirectement un

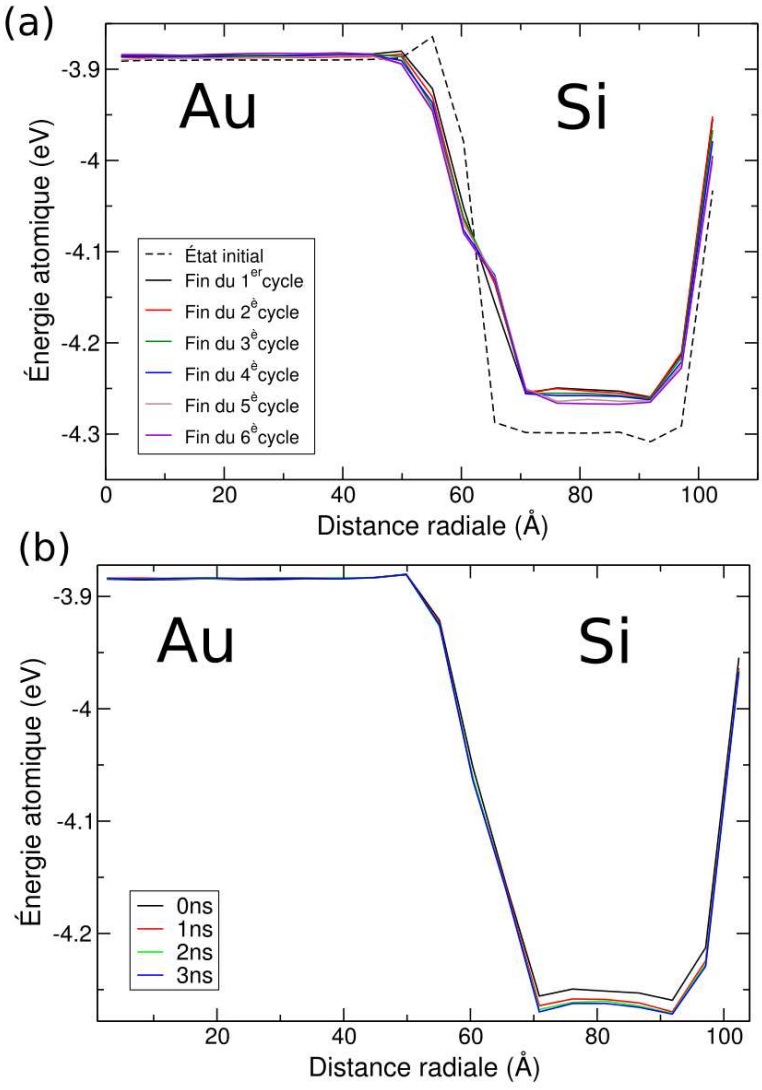


Figure. II.14 – (a) Variation de l'énergie par atome en fonction de la distance radiale dans le NF-AuSi à 300 K. (b) Recuit thermique de la structure à la fin du premier cycle (ϵ =0 %).

rôle sur la perte de réversibilité du NF-AuSi au cours des cycles en limitant le temps de relaxation de la coquille de silicium.

II.5 Conclusions

En conclusion de ce chapitre, nous retiendrons plusieurs éléments :

— L'étude de la déformation du nanofil d'or, qui joue le rôle de référence pour étudier l'influence de la coquille, met en avant plusieurs résultats. En particulier, on voit que les courbes contrainte-déformation des différents cycles sont presque superposées (hormis la première traction). Cela montre que la déformation semble être réversible au cours des cycles. Les mécanismes de déformation plastique pendant la traction sont (1) la croissance d'une macle unique puis (2) le glissement parfait au niveau du joint de macle supérieur. En compression, le nanofil commence par être démaclé puis rentre dans un régime de glissement parfait.

— Même si les courbes sont superposées et si les défauts cristallographiques en volume sont guéris à la fin de chaque cycle (comportement de pseudo-élasticité), on voit que la surface du NF-Au est de plus en plus rugueuse. La détérioration progressive de la morphologie du NF-Au mènerait peut-être à une perte de réversibilité si on augmentait le nombre de cycles effectués.

— La déformation cyclique du NF-AuSi permet de montrer l'influence de la coquille de silicium. En particulier, on voit que l'interface coeur-coquille délocalise la plasticité le long du fil en raison des nombreux défauts qu'elle créée et qui facilitent la nucléation des dislocations. Cette délocalisation permet de préserver la structure du coeur et par conséquent d'augmenter la réversibilité de la déformation du coeur. Cependant, on voit sur les courbes contrainte-déformation que la contrainte d'écoulement diminue en augmentant le nombre de cycles effectués. Cela témoigne d'une perte de réversibilité. Nous avons montré que cette chute de contrainte est liée à la dégradation de la coquille via la création de tranchées. Nous avons montré qu'il est possible de préserver le caractère réversible en limitant l'amplitude de déformation.

— Nous pensons que la création des tranchées est liée à la vitesse de déformation choisie, qui est énorme comparativement aux vitesses de déformation expérimentales. En effet, en déformant aussi vite, les atomes de la coquille n'ont pas le temps de migrer, ce qui empêche la guérison des défauts pendant la traction et la compression. Expérimentalement, on s'attend alors à ce que (1) la plasticité reste délocalisée dans le coeur et que la déformation du coeur reste réversible, (2) que la structure de la coquille soit mieux préservée au cours des cycles en raison d'une déformation bien plus lente, donc d'une meilleure relaxation thermique et (3) que la structure globale gagne en réversibilité.

Chapitre III

Modélisation et caractérisation structurale de systèmes d'or nanoporeux

Sommaire

II.1 Modélisation et méthodes de simulation des nanofils 37
II.1.1 Modélisation du NF-Au 38
II.1.2 Modélisation du NF-AuSi 38
II.2 Nanofil Au 39
II.2.1 1^{er} cycle 40
II.2.2 Influence du cyclage 42
II.3 Nanofil AuSi 43
II.3.1 1^{er} cycle 43
II.3.2 Influence du cyclage 45
II.3.2.1 Courbe $\sigma - \epsilon$ et mécanismes de déformation 45
II.3.2.2 Répartition de la contrainte au cours des cycles 45
II.3.3 Influence de la température 46
II.3.4 Influence de la déformation maximale 47
II.3.5 Influence de l'épaisseur de la coquille 48
II.4 Discussions 50
II.4.1 Singularité du premier cycle 50
II.4.2 Affaiblissement de la coquille - Diminution de la contrainte d'écoulement 50
II.4.2.1 Formation des tranchées 50
II.4.2.2 Rôle de la température 50
II.4.2.3 Rôle de la vitesse de déformation 52
II.5 Conclusions 54

Dans ce chapitre, nous détaillerons dans un premier temps la méthode originale développée pour modéliser l'Au-NP. Ensuite, nous définirons quelques grandeurs utiles à la caractérisation structurale et nous comparerons les valeurs obtenues pour nos modèles avec celles de la littérature. Puis nous discuterons de certains choix faits pour la modélisation et la caractérisation avant de conclure.

III.1 Méthode de modélisation de l'or nanoporeux

III.1.1 Concepts généraux

Pour illustrer les différentes étapes de la méthode, le lecteur peut se référer à la figure III.1.

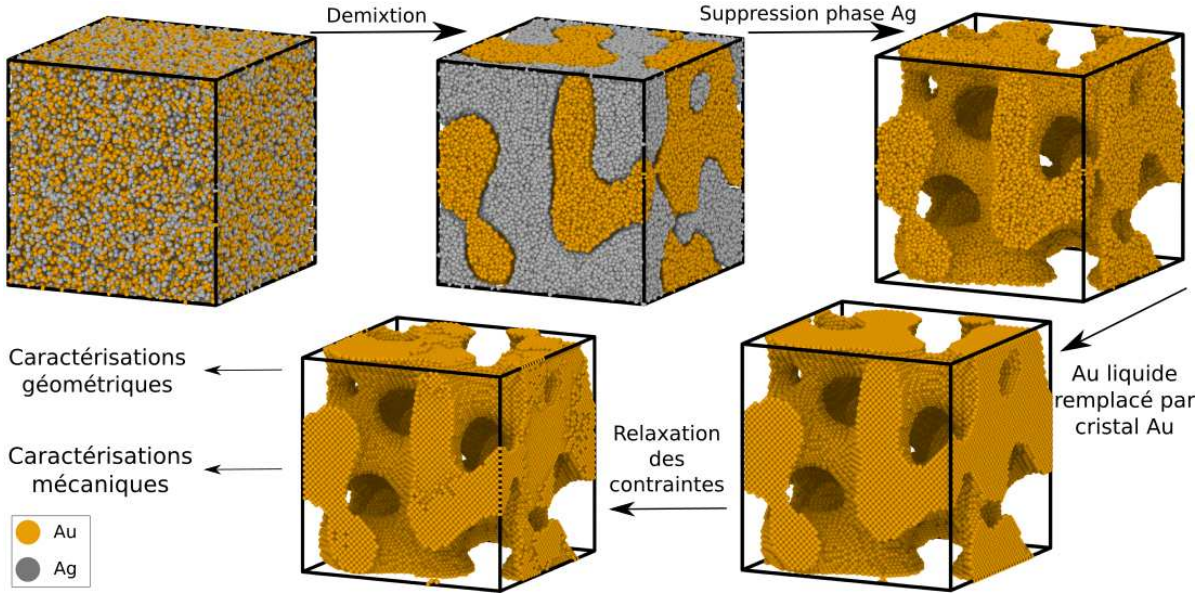


Figure. III.1 – Résumé graphique des principales étapes de la méthode.

En premier lieu, des atomes de deux éléments sont introduits aléatoirement avec des concentrations préalablement définies (section III.1.3) dans la boîte de simulation. Nous avons choisi l'or et l'argent parce que leurs températures de fusion sont proches et aussi parce que ce sont les éléments utilisés couramment dans la synthèse expérimentale de l'Au-NP. Par l'utilisation d'un potentiel d'interaction choisi, l'or et l'argent sont artificiellement définis comme strictement répulsifs entre eux (section III.1.2). Une simulation de DM est ensuite effectuée à une température T_d, ici égale à 1800 K, formant deux phases liquides séparées (section III.1.4). Ces phases sont continues et leur morphologie dépend essentiellement du temps de simulation, des concentrations initiales et de la température. Enfin, la phase d'argent est supprimée et la phase d'or liquide est remplacée par une phase cristalline grâce à un script fait-maison que nous détaillons brièvement en section III.1.5.

III.1.2 Potentiels interatomiques

Dans les simulations de DM, les interactions Au-Au et Ag-Ag sont décrites par les potentiels EAM développés par Foiles et al [102]. Les paramètres de maille donnés par ces potentiels pour l'or et l'argent valent 4.08 et 4.09 Å, respectivement. Pour les interactions Au-Ag, c'est un potentiel de Lennard-Jones

qui est utilisé. Bien que ce type de potentiel ne soit pas adapté pour décrire un alliage Au-Ag de façon réaliste, il est très pratique pour accélérer la séparation de phases puisqu'il est facilement paramétrable pour rendre l'or et l'argent parfaitement immiscibles. L'énergie en fonction de la distance interatomique entre deux atomes Au et Ag est donnée par :

$$E(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \quad r < r_c \tag{III.1}$$

avec r la distance interatomique, σ la distance à laquelle l'énergie E vaut zéro, ϵ est un facteur d'amplitude de l'énergie et r_c est le rayon de coupure (c-à-d la distance au delà de laquelle deux atomes n'interagissent plus). Pour avoir un potentiel parfaitement répulsif, σ doit nécessairement être supérieur ou égal à r_c. La continuité de l'énergie en fonction de la distance interatomique est assurée en égalisant σ et r_c. Nous constatons que c'est σ le paramètre qui a le plus d'influence sur le processus de démixtion. En effet, une valeur trop faible mène à la formation d'amas d'atomes isolés dans l'autre phase. Une valeur trop élevée crée un vide non négligeable entre les deux phases. Ce vide peut mener à une erreur dans la paramétrisation de la densité (voir section III.1.3). En outre, plus σ est grand, plus l'interface est lisse. La figure III.2 montre trois états obtenus avec trois σ différents. ϵ est fixé à 0.001 eV. Nous avons choisi $\sigma = 10$ Å pour les mousses caractérisées mécaniquement dans les chapitres suivants.

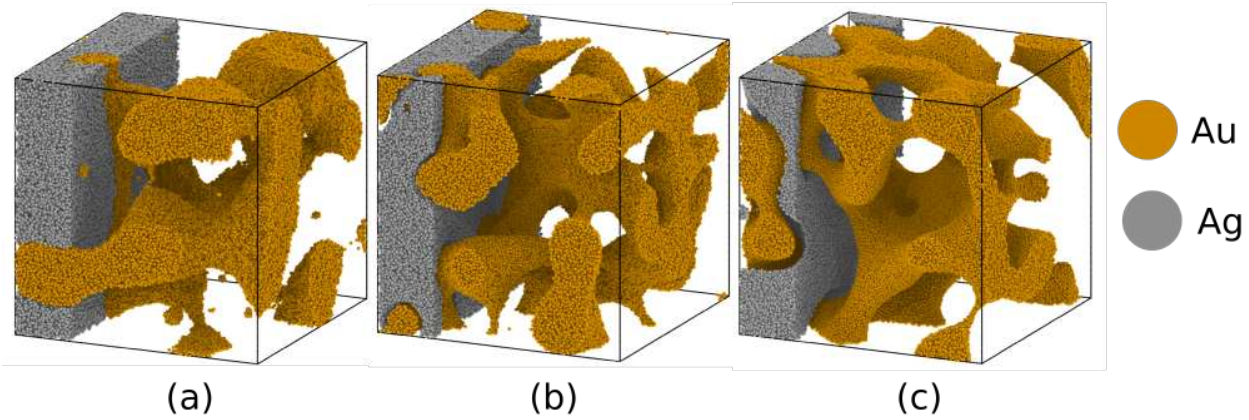


Figure. III.2 – Influence du paramètre σ du potentiel Au-Ag sur la séparation des phases. Une partie des atomes d'argent est supprimée pour plus de clarté. Les figures a, b et c sont des états obtenus avec $\sigma = 2,7$ et 15 Å et à 150, 60 et 30 ps, respectivement. Les amas isolés sont visibles sur la figure (a). Le vide interfacial est visible sur la figure (c). La température de démixtion vaut 1800 K dans les trois cas.

L'utilisation d'un potentiel répulsif rend les phases d'or et d'argent immiscibles ce qui permet la séparation de phases par diffusion volumique. Ce processus ressemble à la décomposition spinodale telle que décrite par la méthode de champ de phase. Cependant, les mécanismes de séparation de phase sont probablement différents, ce qui laisse penser que la morphologie finale peut également être différente. En particulier, notre méthode décrit la diffusion des atomes à l'interface Au-Ag alors que les méthodes de champ de phase décrivent la diffusion de l'interface en fonction des valeurs de composition et de courbure géométrique.

III.1.3 Configuration initiale

Notre méthode permet de définir la densité relative ρ précisément et avec peu de paramètres. ρ est définie comme étant le rapport des densités de la mousse et du massif. Cela revient à définir ρ comme le rapport entre le volume de la phase d'or et le volume total de la mousse. De plus, on a :

$$N_{Au} = V_{Au} \times \delta_{Au} \tag{III.2}$$

avec N_{Au} le nombre d'atomes dans la phase d'or, V_{Au} le volume de la phase d'or et δ_{Au} la densité atomique volumique de la phase d'or à la température T_s. Pour obtenir δ_{Au}, nous construisons un cristal d'or dans une boite de simulation de ≈ 22 nm^3 puis nous laissons le système évoluer dans l'ensemble NPT à la température T_s pendant 100 ps avec le potentiel EAM qui décrit les interactions Au-Au. On obtient δ_{Au} en divisant le nombre d'atomes d'or dans la boite par le nouveau volume de la boite. En prenant en compte toutes les considérations énoncées dans ce paragraphe, le nombre d'atomes d'or à mettre dans la boite de simulation pour obtenir une mousse finale de densité relative ρ est :

$$N_{Au} = \rho \times V \times \delta_{Au} \tag{III.3}$$

avec V le volume total de la mousse (de la boite de simulation). Par le même raisonnement, le nombre d'atomes d'argent à mettre dans la boite de simulation est :

$$N_{Ag} = (1 - \rho) \times V \times \delta_{Ag} \tag{III.4}$$

Notons que cette paramétrisation ne prend pas en compte la réduction du volume du système due à la relaxation des contraintes de surface pendant la stabilisation de la future structure cristalline (voir section III.3.4).

III.1.4 Démixtion des phases

Dès lors que les bons nombres d'atomes d'or et d'argent sont placés aléatoirement dans la boite de simulation, 1000 pas de minimisation d'énergie (par la méthode du gradient conjugué) sont effectués pour éloigner les atomes qui sont trop proches. Ensuite, un run de DM dans l'ensemble NVT à la température T_s et avec un temps d'amortissement de la température de 0.05 ps (thermostat de Nosé-Hoover) permet de séparer les phases. Ce run permet aux atomes d'or et d'argent de se regrouper entre eux, c'est à dire d'augmenter l'épaisseur caractéristique de chaque phase. La morphologie de la phase d'or, en particulier son épaisseur peut être suivie en calculant la surface spécifique $S_V = S_{Au}/V_{Au}$ de la phase d'or avec un outil d'analyse comme Ovito [98] (avec S_{Au} et V_{Au} la surface et le volume de la phase d'or, respectivement). S_V semble être inversement proportionnel au diamètre moyen D_m (figure III.3), qui est déterminé par la méthode de squelettisation (détaillée en section III.2.1). Le coefficient de proportionalité dépend faiblement de ρ et des paramètres utilisés pour calculer S_V.

Dans Ovito, S_V est déterminé en maillant la surface par une méthode dite de "virtual probing sphere" [103]. Le rayon de la sphère est choisi de sorte à ce que le volume de matière calculé divisé par le volume de la boite de simulation soit égal à ρ. La durée du run dépend de la morphologie souhaitée (contrôlée par une inspection visuelle et le suivi de S_V). Typiquement, une phase d'or de $D_m \approx 4$ nm est atteinte après 100 ps à 1800 K. Lorsque le diamètre a atteint la valeur voulue, la simulation de DM est arrêtée.

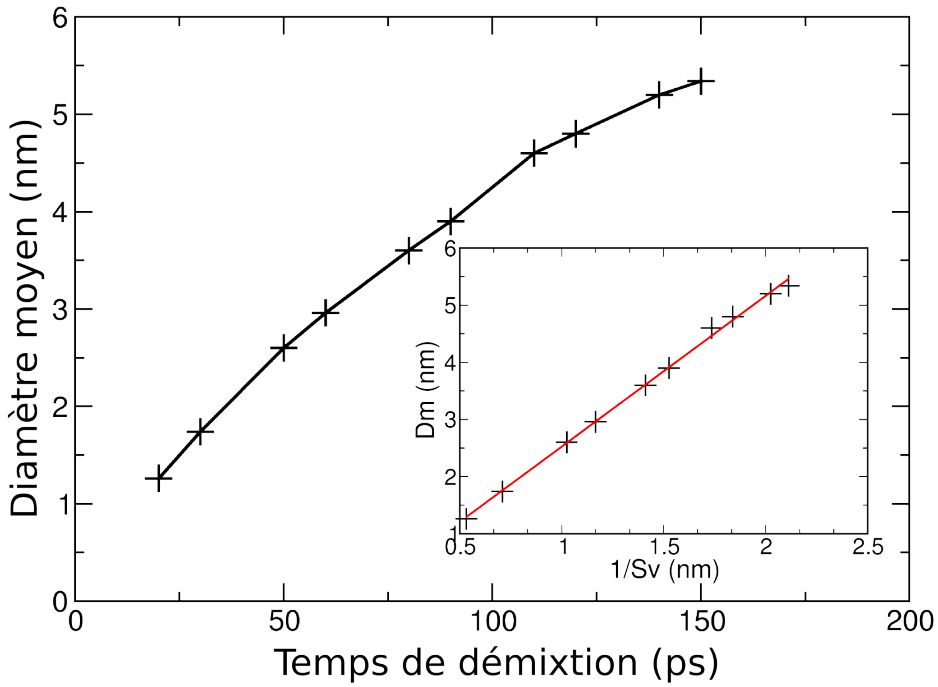


Figure. III.3 – Evolution du diamètre moyen D_m en fonction du temps. L'encart montre la relation linéaire entre D_m et $\frac{1}{S_V}$, S_V étant la surface spécifique.

III.1.5 De la phase liquide au modèle final d'Au-NP

Ensuite, la phase d'argent et les quelques amas isolés d'or et d'argent sont supprimés. Notons que le nombre d'atomes dans ces amas est toujours négligeable devant le nombre d'atomes total (≈ 1 ‰) et n'a donc que très peu d'influence sur ρ. Ensuite, pour remplacer la phase d'or liquide par une phase cristalline, on peut mailler la surface de la phase liquide et remplir cette surface fermée par une phase cristalline. Il existe des codes en libre accès permettant de faire cela, par exemple Nanosculpt [64]. Nous avons développé notre propre code pour plus de flexibilité et de possibilités futures (comme générer des mousses polycristallines). Le code opère comme suit. La boite de simulation qui contient la phase liquide est tout d'abord entièrement remplie par une phase monocristalline d'or massif. L'orientation cristallographique choisie pour l'ensemble des mousses de cette thèse est <100> dans les trois directions principales de la boite, sauf indication contraire. Pour éviter de générer des défauts d'empilement aux bords périodiques de la boite, nous arrondissons préalablement les dimensions de la boite au multiple de a le plus proche. Cela n'a presque pas d'effet sur la morphologie de la mousse étant donné ses dimensions (typiquement 1 ou 2 Å de déplacement contre 600 Å de longueur de boite). Notons qu'on peut aussi anticiper cela en créant la boite initiale avec des longueurs multiples de a. A ce stade, la phase d'or liquide et la nouvelle structure cristalline cohabitent dans la boite. Ensuite, nous effectuons des opérations logiques pour ne garder que les atomes de la phase cristalline qui sont très proches (< 3 Å) des atomes de la phase liquide. Enfin, les atomes de la phase liquide sont tous supprimés. Du fait de la distance de séparation de 3 Å, le volume de la phase cristalline est légèrement plus important par rapport à l'ancienne phase liquide. Or, une variation de l'épaisseur de la phase de matière induit des variations non négligeables sur ρ puisque V_{Au} varie proportionnellement à D_m^2 (en considérant un modèle simpliste cylindrique des ligaments). Etant donné les diamètres accessibles en dynamique moléculaire et la séparation maximale

de 3 Å, l'augmentation de ρ est de l'ordre de $\approx 10-30$ %. Pour résoudre ce problème, nous "décapons" la surface en supprimant les atomes de surface les moins coordinés jusqu'à atteindre la densité relative voulue, ou dit autrement jusqu'à atteindre $V_{Au}(cristal) = V_{Au}(liquide)$.

III.2 Caractérisation structurale

Dans cette partie nous définissons les différents paramètres structuraux utiles à la caractérisation. Dans le même temps, nous montrerons les valeurs obtenues pour nos propres modèles et les comparerons aux caractérisations des mousses expérimentales et des autres modèles de la littérature.

Pendant la thèse, nous avons étudié deux types de mousses. Parmi les mousses du premier type, nous distinguerons deux groupes A et B. Les structures du groupe A ont été modélisées de sorte à fixer D_m et faire varier ρ, alors que les mousses B ont été obtenues à $\rho \approx$ constant et en faisant varier D_m. Les mousses du deuxième type seront notées C. Seules les mousses A et B ont été utilisées pour décrire finement le comportement mécanique de l'Au-NP et l'influence d'un revêtement dans les chapitres suivants. Ainsi, nous donnerons une caractérisation détaillée des mousses A et B et partielle des mousses C. Les différences de modélisation entre les mousses A, B et C sont résumées dans le tableau III.1. En particulier, le cutoff du potentiel Lennard-Jones utilisé pour modéliser les mousses de type A-B et C vaut 10 et 7 Å, respectivement. Les longueurs des boites de simulation (cubiques) sont fixées à $\approx$ 595 Å pour les mousses A et B alors qu'elles varient pour les mousses C. Les mousses A-B et C ont été relaxées de façons différentes (dernière colonne du tableau III.1). Les potentiels utilisés ainsi que le pas de temps pendant les run de DM (relaxation et déformation) sont différents : En l'occurence, le potentiel MEAM (EAM) et un timestep de 2 fs (1 fs) ont été choisi pour les mousses A-B (C). Notons que le potentiel MEAM est le même que celui utilisé pour les structures coeur-coquille du chapitre 2. C'est parce que le potentiel EAM accélère les calculs d'un facteur ≈ 5 (par rapport au potentiel MEAM) que nous l'avons utilisé pour obtenir des premiers résultats sur des mousses non revêtues. Cela nous permettra également de tester l'influence du potentiel sur nos résultats dans le chapitre suivant.

	$\sigma = r_c$	L_{boite}	Potentiel	Δt.	Méthode relax.
A-B	10 Å	≈595 Å	MEAM [41]	2 fs	260 ps (600 K) 60 ps (600 → 300 K) 400 ps (300 K)
C	7 Å	≈350-550 Å	EAM [102]	1 fs	1000 ps (900 K) 200 ps (100 K)

Tableau III.1 – Paramètres utilisés pour la génération des mousses A-B et C. La méthode de relaxation dont il est question dans la dernière colonne concerne les runs effectués après la création de la mousse et avant la déformation.

III.2.1 Diamètre moyen D_m

La méthode de squelettisation est adaptée pour calculer le diamètre moyen D_m de l'Au-NP. Avec cette approche, un volume constitué de voxels est créé à l'intérieur de la surface fermée (figure III.4 (haut)). La taille des voxels est optimisée pour la caractérisation de chaque système de sorte à ce que la somme du volume de tous les voxels rende compte de la densité relative "réelle". Cette étape est nécessaire pour que le calcul de l'épaisseur locale soit juste, en supposant que si le volume de la structure

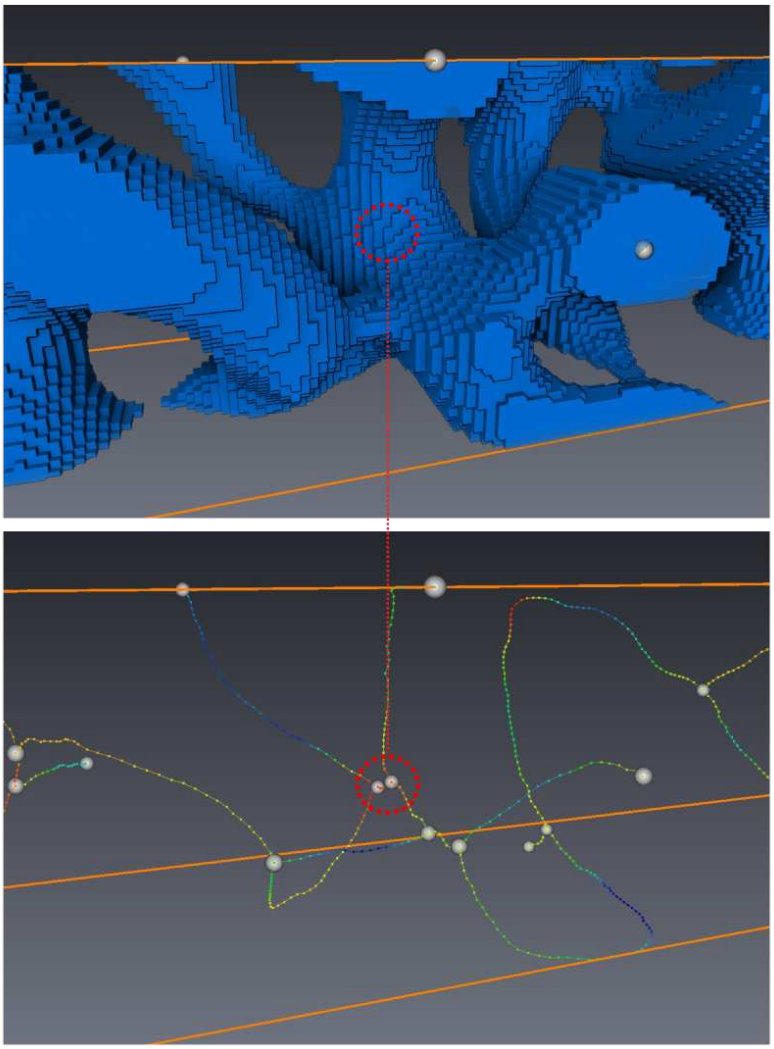


Figure. III.4 – (haut) Rendu en voxels d'une partie de la mousse A1. (bas) Squelette obtenu après application de l'algorithme d'érosion. Le code couleur appliqué à chaque point est fonction de l'épaisseur locale. Du bleu au rouge : du plus fin au plus épais. Les cercles rouges ciblent un noeud de la mousse que le logiciel interprète comme deux noeuds.

est conservé, l'épaisseur des ligaments l'est également. Puis ce volume est érodé de sorte à ce qu'il ne reste qu'un squelette épais d'un unique voxel (figure III.4 (bas)). En chaque point du squelette, le nombre de voxels enlevés permet de déterminer l'épaisseur locale. On obtient le diamètre moyen en faisant la moyenne de l'épaisseur locale déterminée en chaque point. Cette méthode a été appliquée par le logiciel commercial Avizo. On peut voir sur la figure III.4 (cercles rouges) que le logiciel ne parvient pas à discriminer précisément chaque ligament et chaque noeud. Cela n'est pas un problème pour le calcul du D_m puisque celui-ci rend compte de l'épaisseur moyenne de la phase de matière. Nous n'avons pas besoin du diamètre de chaque ligament. En revanche, cela pose un problème pour la détermination de la longueur des ligaments et pour le calcul du nombre de ligaments présents dans la mousse. Nous n'avons pas trouvé de méthode pour déterminer de façon "automatique" ces grandeurs. Ce problème empêche également de déterminer le nombre de ligaments connectés à chaque noeud. Par exemple à l'intérieur du

cercle rouge de la figure III.4 (bas), on voit que le logiciel interprète deux noeuds qui connectent chacun trois ligaments entre eux. Or, intuitivement on voit plutôt un noeud reliant quatre ligaments. Cependant, il existe une autre grandeur accessible permettant de quantifier la connectivité de la structure, et qui est détaillée dans la partie suivante.

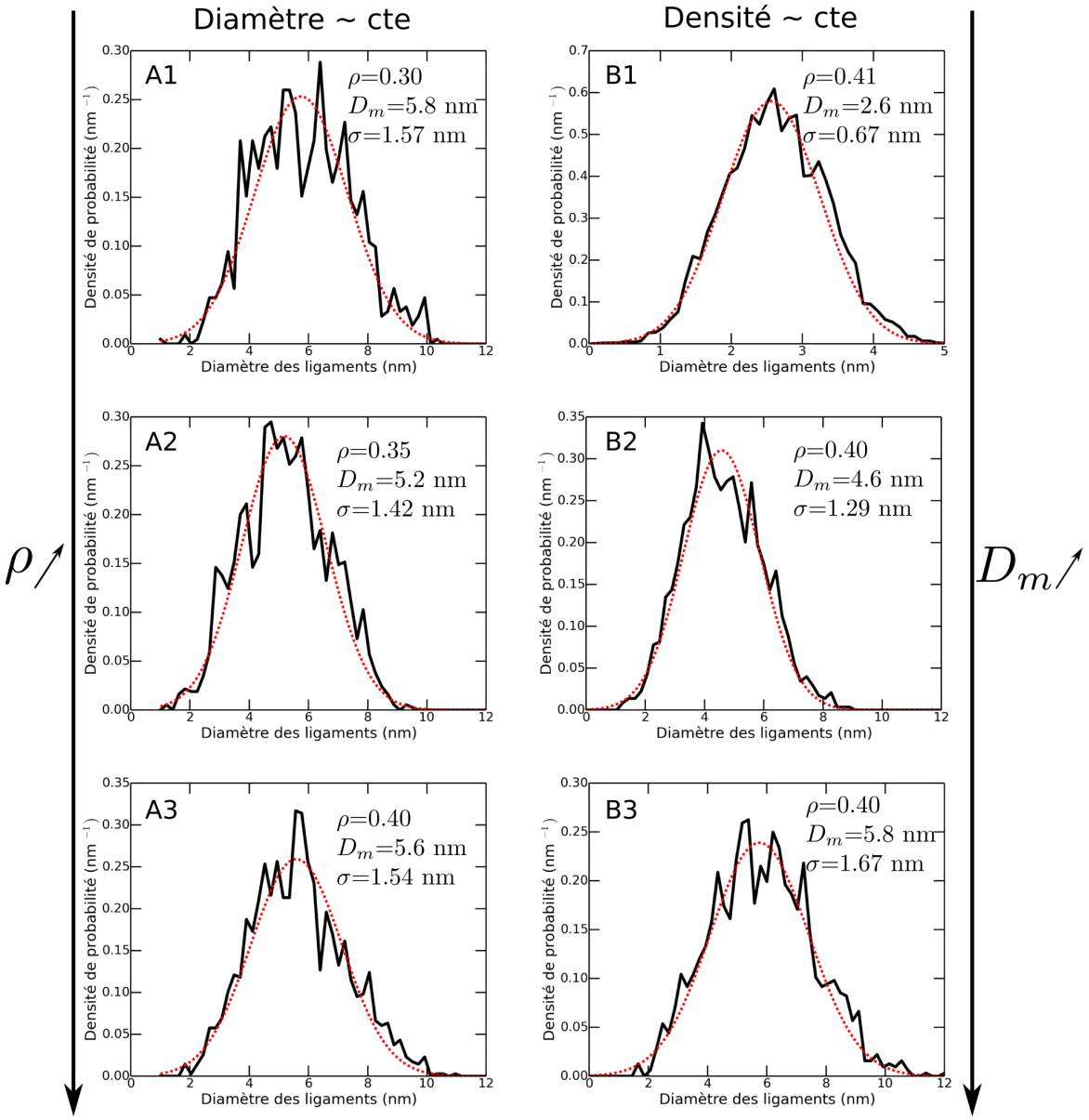


Figure. III.5 – Distributions des épaisseurs locales des mousses A et B (noir) et distributions normales associées (rouge). Rigoureusement, l'abcisse de ces graphiques est l'épaisseur moyenne des segments. Mais par souci de simplicité nous conservons le mot "ligament". ρ, D_m et σ sont la densité relative, la moyenne de la distribution et l'écart-type de la distribution, respectivement.

La figure III.5 montre les distributions de toutes les mousses A-B exploitées dans le manuscrit. Les distributions de diamètres (courbes noires) peuvent être décrites par des distributions normales (courbes

rouges), lesquelles sont déterminées par la moyenne et l'écart type des distributions réelles. Les distributions de diamètres trouvées dans la littérature sont montrées en figure III.6. On peut voir que les distributions obtenues sur ces structures sont de formes variables. L'origine de ces variations n'est pas parfaitement expliquée. En effet, nous ne savons pas s'il s'agit de différences structurales ou liées à la méthode utilisée pour déterminer les diamètres. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la forme de la distribution semble néanmoins avoir une grande influence sur le comportement mécanique, notamment en traction.

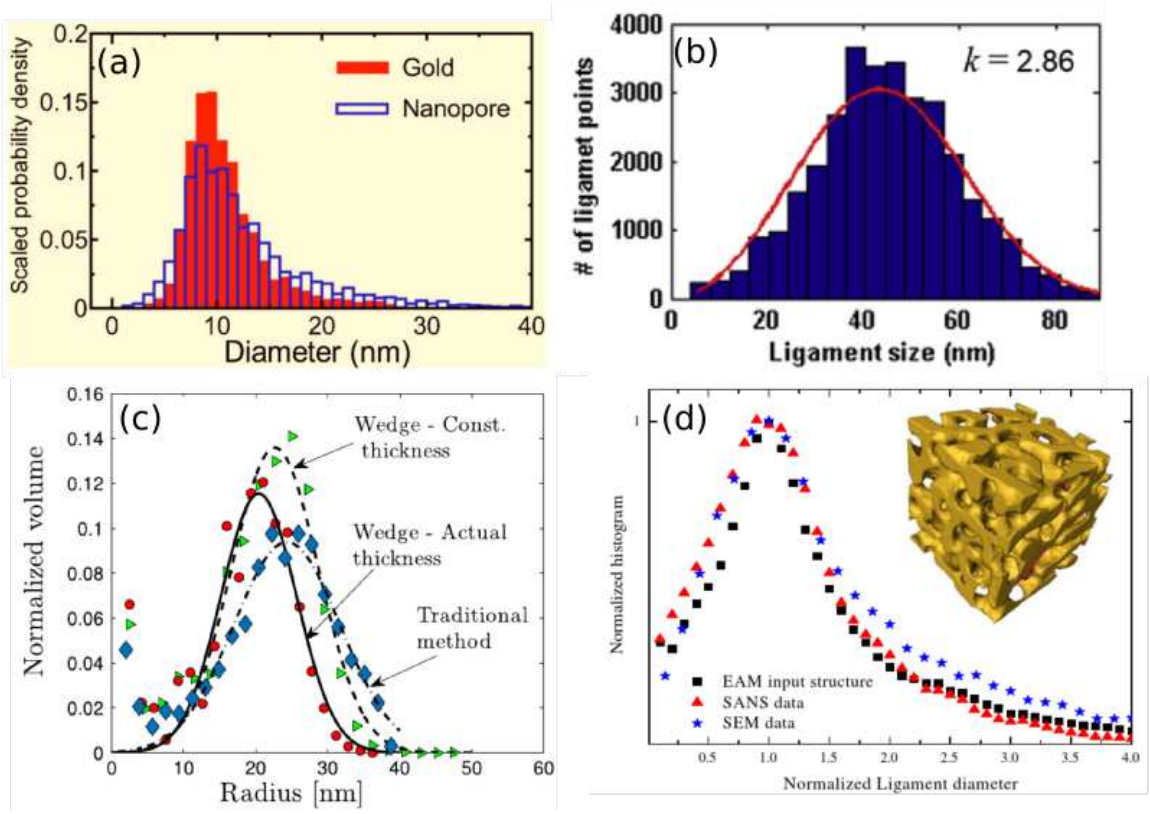


Figure. III.6 – Distributions de diamètres référencées dans la littérature. Les figures a,b,c et d sont extraites respectivement des études [104], [78], [61], [105]. La distribution de la figure a est obtenue par la même méthode de squelettisation sur une reconstruction tomographique TEM. Celle de la figure b est obtenue par une méthode de squelettisation en deux dimensions de clichés MEB. Celle de la figure c est obtenue en prenant en chaque point d'une reconstruction tomographique FIB le rayon de la plus grande sphère circonscrite dans la même phase. Les différentes courbes sont associées à différents paramètres de tomographie. Celle de la figure d est la distribution de longueur de corde d'un modèle champ de phase (noir), les données de diffusion de neutrons aux petits angles (rouge) et par seuillage de clichés MEB (bleu).

III.2.2 Connectivité - Densité de genre normalisée $\overline{g}_{S_V}$

La deuxième propriété importante est la densité de genre normalisée :

$$\overline{g}_{S_V} = \frac{g}{V} \times S_V^{-3} \tag{III.5}$$

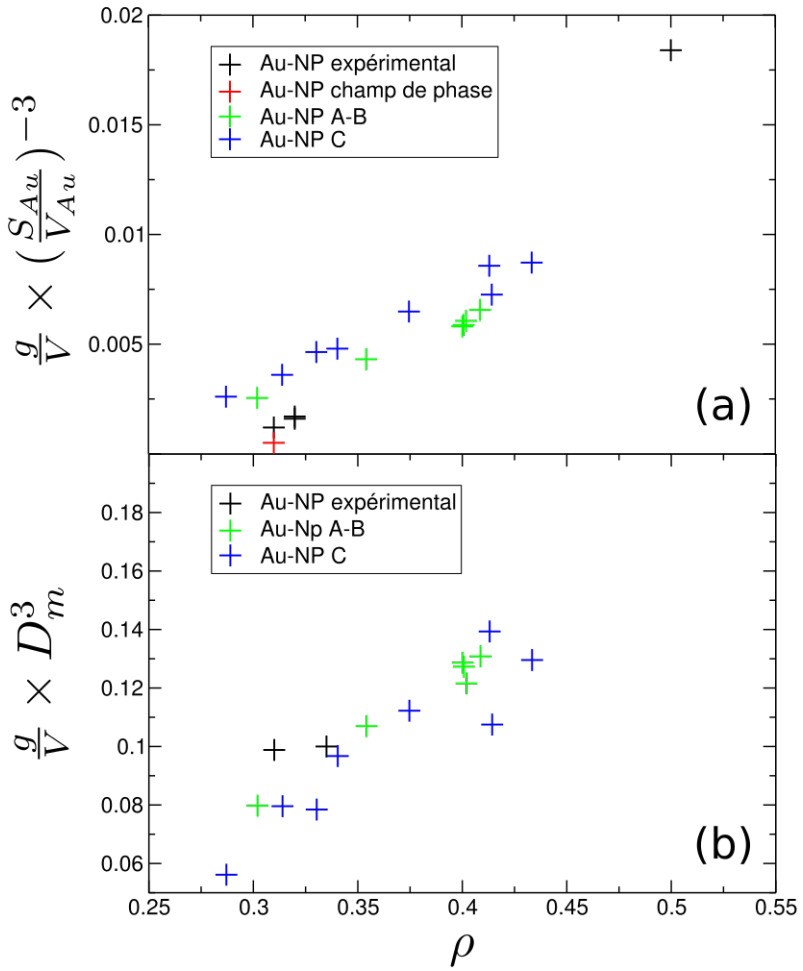


Figure. III.7 – (a) Densité de genre adimensionnée par la surface spécifique en fonction de la densité relative d'échantillons expérimentaux (noir) [57, 61, 62], d'un modèle de champ de phase (rouge) [57], de nos modèles A et B (vert) et C (bleu). (b) Densité de genre adimensionnée par le diamètre moyen en fonction de la densité relative d'échantillons expérimentaux (noir) [61, 88], de nos modèles A et B (vert) et C (bleu).

avec g le genre de la surface fermée, V le volume total de la mousse et S_V la surface spécifique. Le genre est une propriété topologique directement liée à la connectivité d'une structure. De façon vulgarisée, il quantifie le nombre de zones à couper (moins 1) pour diviser le système en deux parties distinctes. Par exemple le genre d'une sphère, d'un tore à un trou, d'un tore à deux trous et d'un tore à trois trous vaut 0,1,2 et 3, respectivement. Une autre façon d'imager consiste à compter le nombre d'anses de la structure. Par exemple, une tasse possède une anse et est topologiquement équivalente à un tore à un trou. Le genre est calculé comme suit. Premièrement, la surface de la mousse est maillée (dans notre cas par quelques millions de faces triangulaires) en utilisant la méthode de virtual probing sphère [103] implémentée dans Ovito. Le rayon de la sphère est optimisé pour que le volume créé rende compte de la densité de la mousse. La caractéristique d'Euler χ peut dès lors être calculée :

$$\chi = S - A + F \tag{III.6}$$

avec S le nombre de sommets, A le nombre d'arêtes et F le nombre de faces constituant la surface fermée. Ensuite, on peut calculer le genre de la surface :

$$g = 1 - (\frac{\chi}{2}) \tag{III.7}$$

Ces deux formules sont issues de théorèmes mathématiques de topologie démontrés au 18^{eme} et début du 19^{eme} siècle. Notons toutefois que cette quantité (g) rend impossible la comparaison directe des systèmes d'or nanoporeux dont les volumes ou les D_m sont différents. Pour illustrer le problème, raisonnons comme suit. Imaginons un échantillon homogène dont les propriétés structurales sont les mêmes dans tout l'espace. Cet échantillon possède une connectivité propre, donc un genre défini, c'est à dire un nombre de "trous" bien défini. Coupons cet échantillon en deux. Les deux nouveaux échantillons possèdent les mêmes propriétés structurales que le premier. Et pourtant le genre de chacun d'entre eux sera deux fois plus petit puisqu'il y a deux fois moins de trous dénombrés dans chacun d'entre eux. C'est pour cela qu'on définit une densité de genre $\overline{g} = g/V$, avec V le volume total de la mousse. Imaginons maintenant deux échantillons de volumes égaux, dont la connectivité est similaire et dont les D_m sont différents. La densité de genre de l'échantillon de grand D_m sera plus faible que celle du deuxième puisque les ligaments et les trous plus épais occupent plus de place et sont donc moins nombreux. C'est pour cette raison qu'une normalisation par l'épaisseur moyenne de la mousse est effectuée. On utilise généralement la surface spécifique $S_V = S_{Au}/V_{Au}$ plutôt que le D_m puisque S_V est plus facilement accessible expérimentalement. $\overline{g}_{S_V}$ (éq. III.5) donne donc une quantification adimensionnée de la connectivité d'une structure prenant en compte les principaux effets de taille de l'échantillon. La figure III.7 montre la relation entre la connectivité (densité de genre normalisée par S_V et par D_m) et ρ pour nos structures A, B et C et celles de la littérature. Celle-ci semble être proportionnelle à la densité relative, au moins pour nos modèles. La tendance générale est une augmentation de $\overline{g}_{S_V}$ avec ρ. Cela peut être expliqué en considérant que pour deux systèmes de D_m et V égaux mais deux valeurs de ρ différentes, celui avec le plus petit ρ aura moins de ligaments puisque moins de matière. Autrement dit, en diminuant ρ, le rapport d'aspect des ligaments augmente nécessairement pour assurer la percolation pendant la démixtion. Le rapport d'aspect étant plus grand, le nombre de connexions dans la mousse diminue.

III.2.3 Interfacial Shape Distribution

La troisième façon de caractériser l'Au-NP, c'est de calculer la distribution de forme à l'interface Au/vide (en anglais Interfacial Shape Distribution, ISD par la suite). L'ISD est une représentation des courbures principales κ_1 et κ_2 d'une surface.

κ_1 et κ_2 sont définies comme les courbures normales minimales et maximales, respectivement, de chaque élément de surface. Par exemple, en tout point de la surface d'un cylindre, $\kappa_1 = 0$ et $\kappa_2 = 1/r$ avec r le rayon du cylindre. Autre exemple : en tout point de la surface d'une sphère $\kappa_1 = \kappa_2$. Pour toute surface, on peut tracer κ_2 en fonction de κ_1. Pour voir si une tendance particulière se dégage, on ajoute une troisième dimension (couleur) qui est proportionnelle au nombre de points comptés dans des intervalles de κ_1 et κ_2 constants sur tout le graphique. Par exemple, si l'intensité est concentrée autour de l'axe $\kappa_1 = \kappa_2$, cela signifie que la surface est majoritairement sphérique. L'étendue de la distribution rend compte de l'homogénéité des courbures locales. Prenons par exemple un système de plusieurs sphères distinctes. Si l'intensité de l'ISD est concentrée sur un point, cela signifie que toutes les sphères sont équivalentes. Si l'intensité est étendue sur l'axe, cela signifie qu'il y a des sphères de tailles différentes au sein du même système.

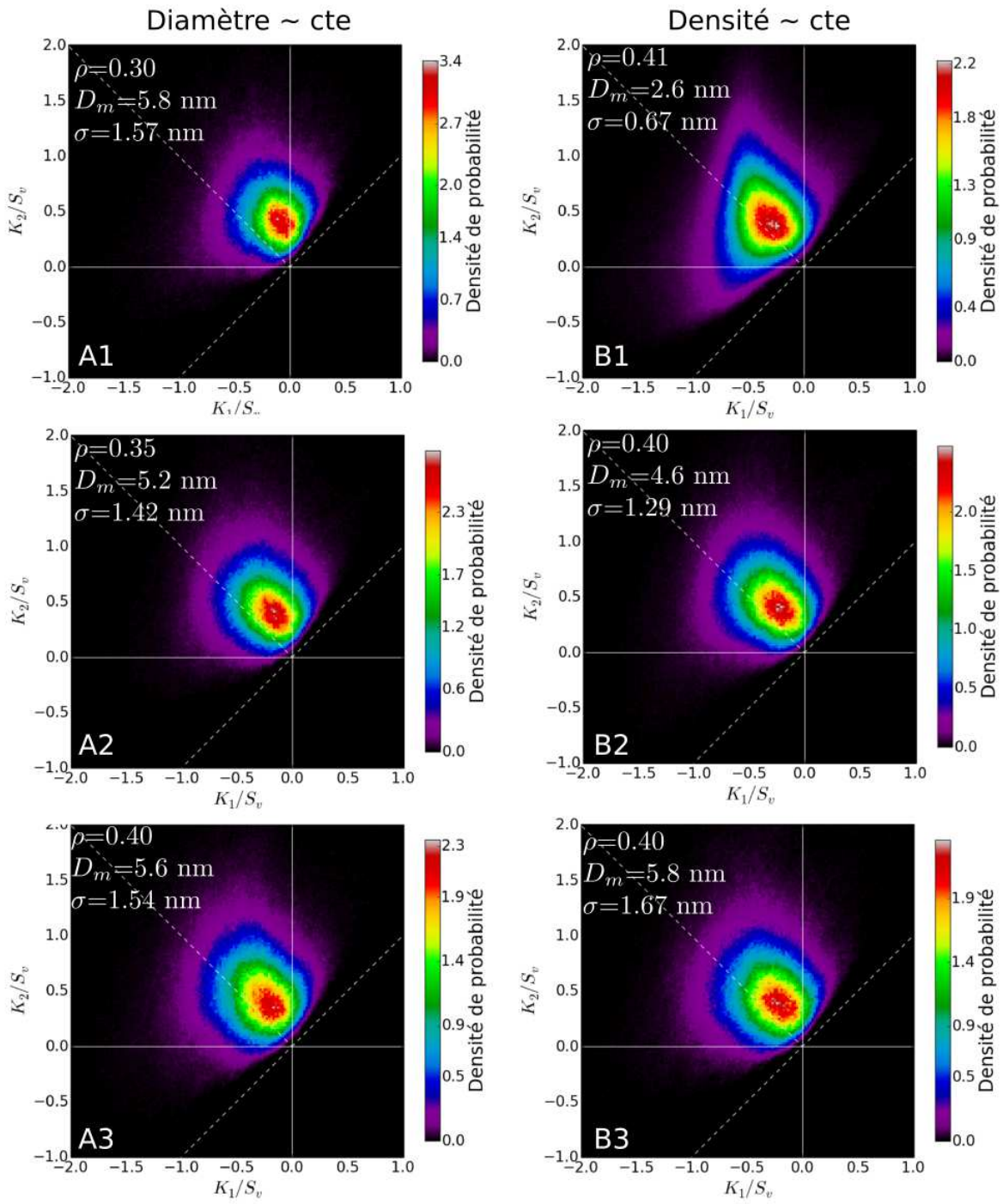


Figure. III.8 – ISD des mousses A et B modélisées dans cette thèse. ρ, D_m et σ sont la densité relative, le diamètre moyen et l'écart-type de D_m, respectivement. L'échelle de couleurs est la densité de probabilité. Elle dépend donc de l'intervalle choisi pour calculer les distributions. Dans notre cas, l'intervalle est le même pour tous les modèles.

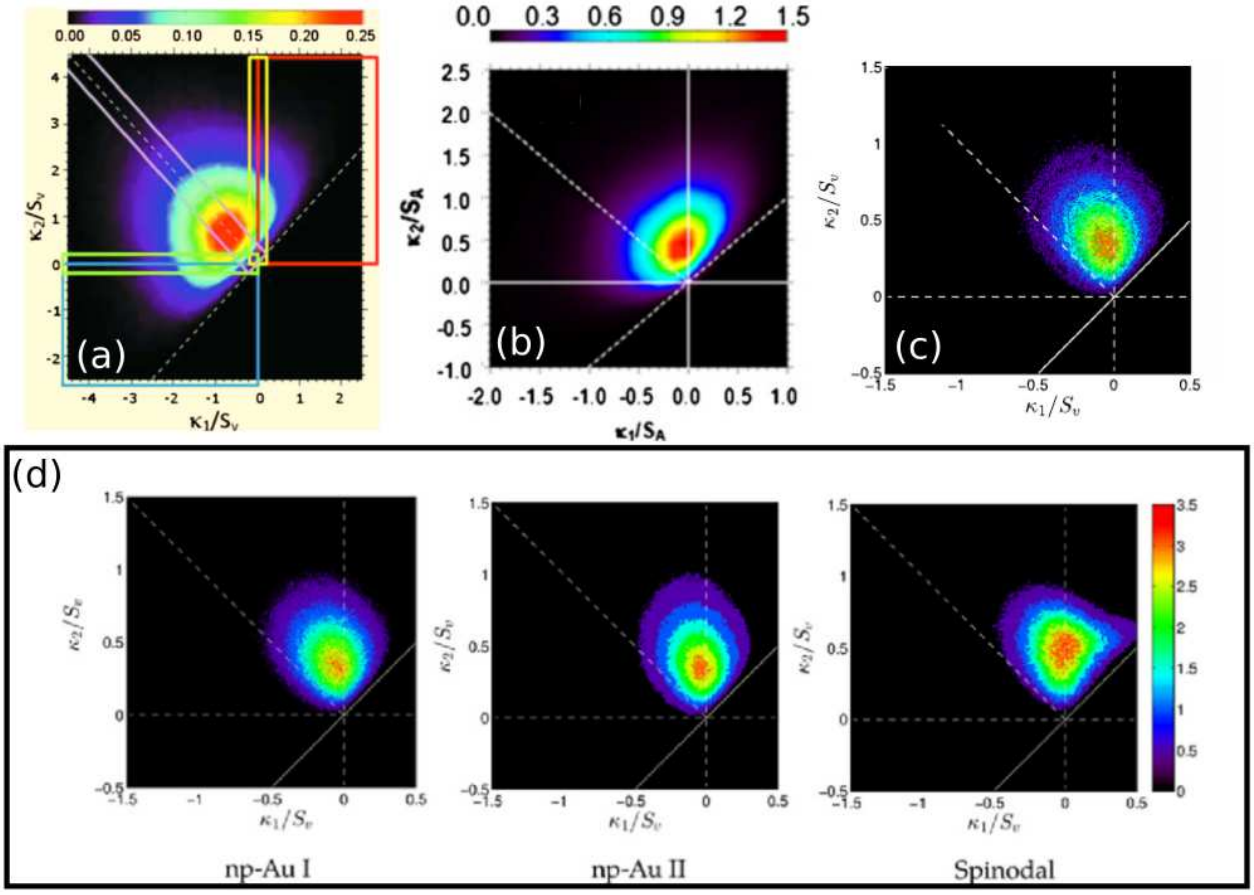


Figure. III.9 – ISD de quelques mousses de la littérature représentées en figures (a) [62], (b) [49], (c) [61] et (d) [57]. Sur la figure d, "np-Au I et II" font référence à des mousses expérimentales alors que "spinodal" fait référence à un modèle obtenu en champ de phase. Les échelles de couleurs représentent la densité de probabilité. Elles dépendent donc de l'intervalle choisi pour calculer la distribution.

Pour comparer les distributions de morphologie de différents systèmes, il faut adimensionner les courbures par l'épaisseur caractéristique. En effet, cela permet de comparer deux structures morphologiquement équivalentes (par exemple deux cylindres) mais de diamètres différents. Par souci de cohérence avec les autres travaux de la littérature, nous normalisons nos ISD par S_V même si nous pensons que cette normalisation est trompeuse (voir section III.3.2). Les ISD des mousses A et B et les ISD de quelques mousses de la littérature sont montrées en figure III.8 et III.9, respectivement. La comparaison de ces deux figures montre que nos modèles sont en bon accord avec les structures de la littérature. Notons que les distributions sont nécessairement au dessus de la droite $\kappa_1 = \kappa_2$ puisque par définition $\kappa_2 \geq \kappa_1$. Certaines ISD de la littérature sont plutôt alignées sur la droite $\kappa_1 = -\kappa_2$ (dominante hyperboloïdale), ou suivant la doite $\kappa_1 = 0$ (dominante cylindrique), ou suivant $\kappa_1 = \kappa_2$ (dominante sphérique). Les relations de base entre les courbures principales et les géométries simples sont données dans le tableau III.2. Il est difficile de savoir si les variations de formes entre les différentes ISD de la littératures sont dues à de réelles variations structurales ou aux variations de méthodes utilisées pour caractériser les courbures. L'influence du type de la courbure sur les propriétés mécaniques n'est pas établie et nécessite de plus amples recherches.

$\kappa_1 = 0$ et $\kappa_2 = 0$	Plan
$\kappa_1 = 0$ ou (exclusif) $\kappa_2 = 0$	Cylindre
$\kappa_1 = \kappa_2$	Sphère
$\kappa_1 \times \kappa_2 > 0$	Ellipsoïde
$\kappa_1 \times \kappa_2 < 0$	Hyperboloïde

Tableau III.2 – Relations simples entre les courbures principales et la nature de la surface correspondante.

III.3 Discussions

III.3.1 Réalisme des structures modélisées par cette nouvelle méthode

Les différentes caractérisations structurales que nous avons effectuées servent à déterminer si la méthode utilisée produit des modèles réalistes de l'Au-NP. En l'occurence, nous avons calculé les distributions de diamètres, les densités de genre normalisées et les ISD pour plusieurs systèmes de différents ρ et D_m. Malgré le peu de données disponibles dans la littérature, toutes les caractérisations que nous avons effectuées sont en bon accord avec ces dernières. Nous ne pouvons évidemment pas parler d'un accord parfait puisque même dans la littérature, la comparaison de mousses expérimentales montre des différences.

III.3.2 La normalisation par S_V fournit-elle une interprétation physiquement correcte ?

La normalisation du genre par S_V est discutable puisque cette grandeur dépend de la morphologie. Par exemple, un cylindre et une sphère sont topologiquement équivalents mais leurs S_V respectifs sont différents (même à rayon égal). Or $\overline{g}_{S_V}$ est censé quantifier la topologie, indépendamment de la morphologie. Par exemple pendant le coarsening, si le $\overline{g}$ normalisé par S_V varie, on ne saura pas discriminer si c'est $\overline{g}$ qui varie via la cassure de ligaments à morphologie invariante ou S_V qui varie via un changement de morphologie à connectivité constante, ou les deux. Une normalisation par le diamètre moyen devrait être plus juste puisque D_m est une mesure directe de l'épaisseur locale et ne dépend pas de la forme de la surface.

La normalisation de l'ISD par S_V nécessite également d'être discutée pour des raisons semblables. En effet, S_V dépend de la morphologie et l'ISD est une quantification de la morphologie. Normaliser une mesure de la morphologie par un paramètre qui dépend de la morphologie peut être trompeur. Par exemple, prenons une sphère et un cylindre tous les deux de rayon 4. Les κ_2 valent 0.25. Si on normalise par S_V (1er cas), le κ_2 du cylindre passe à 0.5 et celui de la sphère à 0.33. Alors que si on adimensionne en multipliant par l'épaisseur moyenne réelle D_m (2ème cas), les deux κ_2 valent 2. Ainsi sur le graphe de l'ISD, dans le premier cas on aura deux points (0,0.5) et (0.33,0.33) pour le cylindre et la sphère respectivement. Dans le deuxième cas on aura deux points (0,2) et (2,2) pour le cylindre et la sphère, respectivement. Le deuxième cas semble plus adapté pour la comparaison des courbures puisqu'il conserve l'information κ_2(cylindre)=κ_2(sphère) à épaisseurs égales. Autrement dit, la courbure normalisée par le diamètre caractéristique ne dépend pas de la forme de l'objet sondé, contrairement à la courbure normalisée par la surface spécifique.

Nous nous demandons également s'il est nécessaire de normaliser l'ISD. En effet, la comparaison entre

les ISD de la littérature ne serait pas perturbée sans normalisation, puisque l'ISD est utile essentiellement pour sa répartition sur les axes, non pas pour la valeur des courbures. De plus, une simple multiplication de l'échelle des axes par la grandeur caractéristique donnée dans chaque étude suffirait à retrouver la comparaison normalisée.

III.3.3 Influence de la périodicité du système

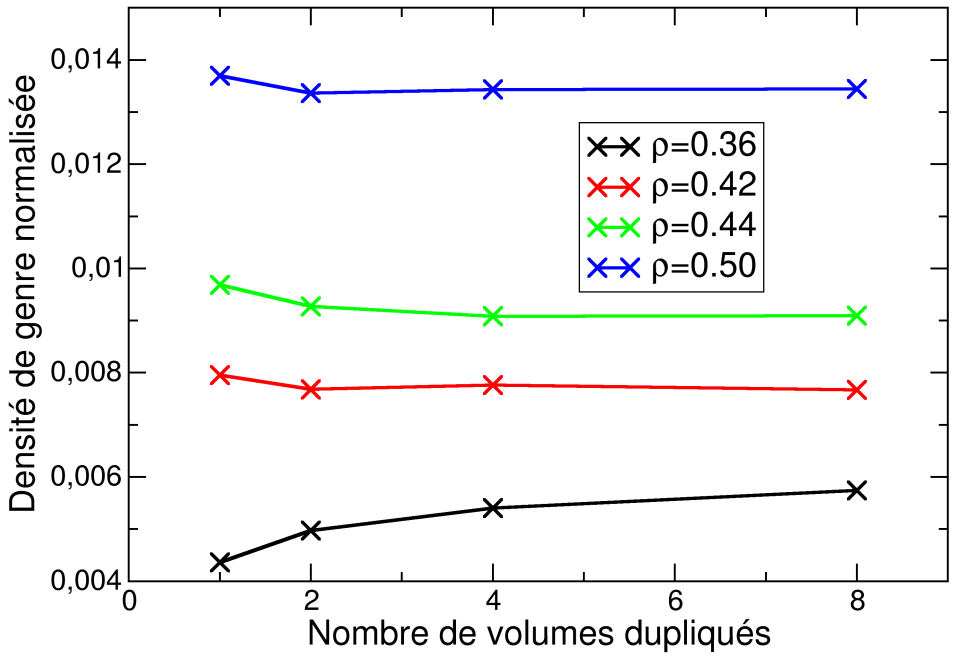


Figure. III.10 – Variation de $\overline{g}_{S_V}$ en fonction du nombre de volumes dupliqués pour quatre systèmes de densités relatives variables.

Les modèles atomistiques sont générés en utilisant des conditions périodiques, mais les caractérisations structurales sont faites avec un volume fini. Etant donné le faible nombre de ligaments contenus dans une boite de simulation, en comparaison aux échantillons expérimentaux, il est nécessaire de quantifier l'influence de la perte de périodicité lors de la caractérisation. En effet, le volume étant petit, les effets de bords peuvent être importants. Avant de présenter cette discussion, notons tout de même que la plupart des caractérisations structurales de mousses expérimentales sont également faites avec un volume fini et petit puisque les reconstructions tomographiques sont limitées. Dans ce contexte nous avons fait des caractérisations d'un système en augmentant progressivement le nombre de répliques de la boite de simulation. Par exemple, la figure III.10 représente $\overline{g}_{S_V}$ de quatre modèles différents en fonction du nombre de répliques utilisées. Nous avons volontairement pris des modèles contenant peu de ligaments dans la boite pour accentuer l'influence de la périodicité. Ces systèmes ne seront pas utilisés ailleurs dans le manuscrit. On peut voir que les variations de $\overline{g}_{S_V}$ induites par l'augmentation du nombre de

répliques sont petites devant les variations induites par l'augmentation de ρ. Cependant, il est préférable de prendre en compte l'influence de la périodicité dans nos caractérisations. Ainsi, les distributions de diamètre, le genre et l'ISD des mousses A et B sont calculés dans cette thèse avec quatre répliques de la boite de simulation. Nous trouvons que cela est un bon compromis entre la conservation de l'information structurale et le temps de calcul.

Pour s'assurer que la perte de périodicité ait un minimum d'influence sur le calcul du D_m, nous avons exclu de la moyenne les segments qui appartiennent strictement aux plans bordants le volume, en plus de dupliquer quatre fois celui-ci.

La perte de périodicité n'a que peu d'influence sur l'ISD. En effet, la seule conséquence est de dénombrer les courbures des plans aux bords du volume caractérisé. Ainsi, quelques points seront comptés rigoureusement en (κ_1, κ_2)=(0,0). Ceux-ci ne modifient ni la forme ni l'intensité de la distribution en dehors de ces plans, ou de façon négligeable.

III.3.4 Réduction du volume pendant la relaxation

Pour la plupart des nanofils d'or, les contraintes de surface mettent en tension le nanofil. Ainsi, lorsqu'on relaxe la structure, la longueur du nanofil est réduite et l'intérieur est en compression. A l'état d'équilibre, la somme de toutes les contraintes est nulle. C'est également le cas pour les structures d'Au-NP dont les contraintes de surface tendent à réduire le volume de l'échantillon après sa synthèse. Il existe dans la littérature des méthodes de synthèse de l'Au-NP qui conservent (presque) le volume de l'échantillon [106]. Mais il existe également des études montrant une réduction de volume jusqu'à 20-30 % [75, 107]. Dans notre cas, la réduction de volume pour le système comprenant le plus grand ratio surface/volume (B1) vaut 2.3 %. Les contraintes de surface de nos modèles sont néanmoins suffisantes pour activer le glissement de certains plans et donc réduire légèrement le volume de la mousse (figure III.11(a)). Nous avons également construit un nanofil orienté <100>, de diamètre égal au diamètre moyen de la mousse B1 et de longueur trois fois plus grande que le diamètre. Nous avons utilisé la même méthode de relaxation que pour la mousse (même potentiel, timestep, température, et durée). La réduction de longueur du nanofil est de 7.6 %. Cela tend à montrer que l'intrication des ligaments dans l'Au-NP rend moins facile ou rapide la relaxation individuelle des ligaments en augmentant la rigidité globale. Pour confirmer cela, nous avons représenté sur la figure III.11(b) les contraintes locales de la mousse après la relaxation. On voit effectivement que certains ligaments sont encore plus contraints que d'autres.

III.4 Conclusions

En conclusion, nous avons dans un premier temps développé une nouvelle méthode originale et simple pour modéliser l'Au-NP. Elle peut être résumée en trois étapes : 1. Calculer les proportions d'atomes d'or et d'argent à placer dans la boite de simulation pour contrôler la densité relative finale, 2. Séparer les deux phases à une température supérieure au point de fusion des deux espèces par une simulation de DM avec un potentiel Lennard-Jones simple qui rend les deux espèces immiscibles et 3. Remplacer, après un certain temps de démixtion, la phase d'or liquide par une phase cristalline.

Nous avons ensuite caractérisé les modèles obtenus par le calcul des distributions de diamètres, de la courbure locale des ligaments (ISD) et du genre de la surface fermée qui quantifie la connectivité de

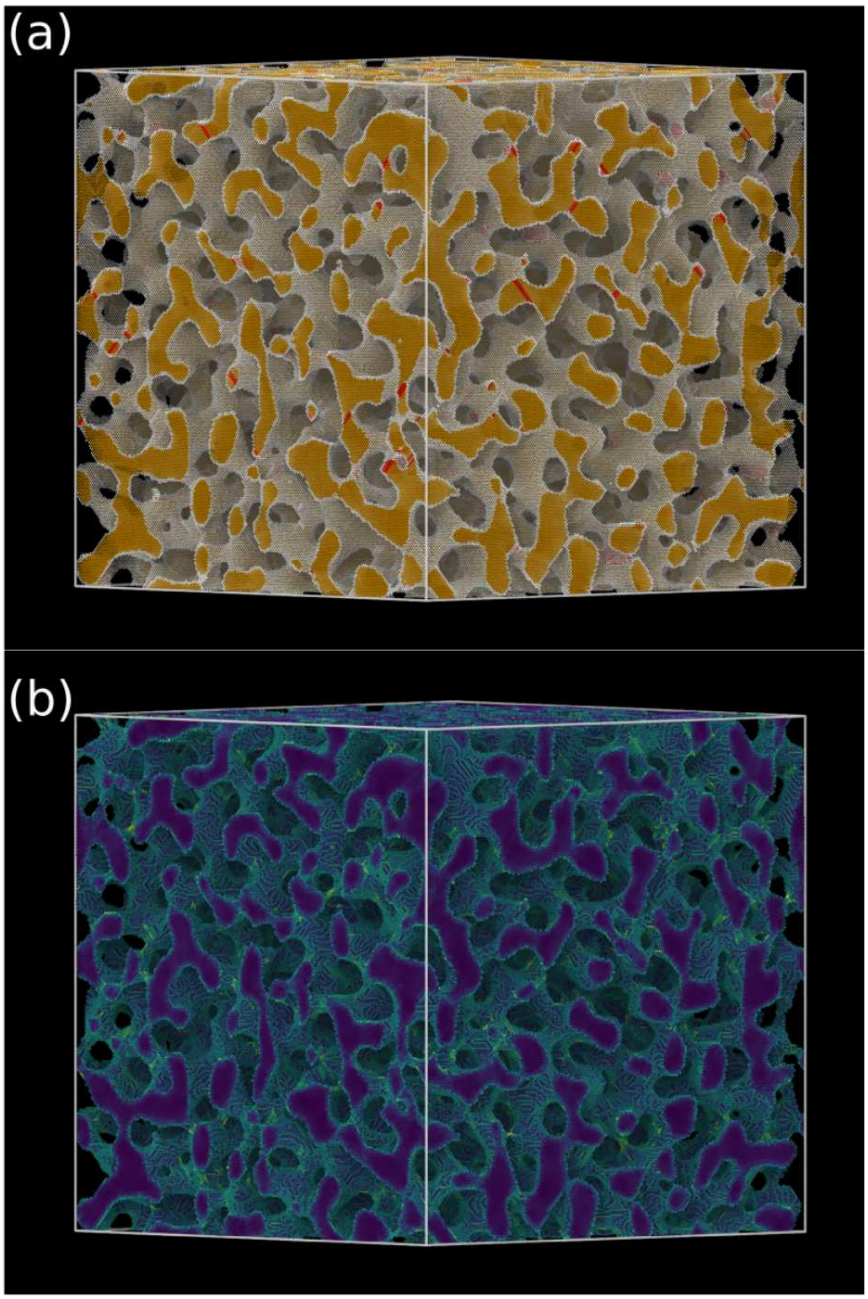


Figure. III.11 – Représentations de la mousse B1. (a) Les couleurs sont déterminées par la Common Neighbour Analysis (CNA). Les atomes d'or dans un empilement CFC, ceux dans un empilement HC et ceux en surface sont représentés en jaune, rouge et blanc, respectivement. (b) Le gradient de couleur représente les contraintes de Von Mises. Les nuances violettes foncées représentent les zones de contrainte presque nulle. Les régions les plus jaunes sont contraintes d'environ 3 GPa.

la structure. Ces caractérisations sont en bonne adéquation avec les caractérisations disponibles dans la littérature scientifique, que ce soit pour des systèmes expérimentaux ou des modèles de champ de phase.

Enfin, nous avons discuté de certaines interprétations physiques liées aux diverses caractérisations

structurales de l'Au-NP. En particulier nous nous sommes demandés si la normalisation par S_V, qui est presque toujours utilisée dans la littérature, fournit une interprétation correcte de la connectivité et de l'ISD, puisque S_V dépend de la morphologie. Nous avons également quantifié l'influence de la perte de périodicité lors des caractérisations. Nous avons conclu, via le calcul du genre, que la caractérisation de nos systèmes est fiable à partir de quatre volumes dupliqués. Enfin, nous avons discuté de la relaxation des contraintes lors de la génération de nos modèles. En effet, celle-ci induit une réduction faible de volume alors que le ratio surface/volume est plus élevé que pour des mousses expérimentales (puisque les D_m expérimentaux sont généralement plus grands). Nous attribuons cette faible réduction de volume aux faibles temps de relaxation des structures.

Chapitre IV

Caractérisation mécanique de systèmes d'or nanoporeux

Sommaire

III.1 Méthode de modélisation de l'or nanoporeux 57
III.1.1 Concepts généraux 57
III.1.2 Potentiels interatomiques 57
III.1.3 Configuration initiale 59
III.1.4 Démixtion des phases 59
III.1.5 De la phase liquide au modèle final d'Au-NP 60
III.2 Caractérisation structurale 61
III.2.1 Diamètre moyen D_m 61
III.2.2 Connectivité - Densité de genre normalisée $\overline{g}_{S_V}$ 64
III.2.3 Interfacial Shape Distribution 66
III.3 Discussions 69
III.3.1 Réalisme des structures modélisées par cette nouvelle méthode 69
III.3.2 La normalisation par S_V fournit-elle une interprétation physiquement correcte ? . 69
III.3.3 Influence de la périodicité du système 70
III.3.4 Réduction du volume pendant la relaxation 71
III.4 Conclusions 71

Dans ce chapitre, nous montrons une caractérisation détaillée des propriétés mécaniques des structures que nous avons modélisées. Tout en comparant avec la littérature nous montrerons en particulier nos résultats portant sur les propriétés élastiques (coefficient de Poisson élastique ν_e et module d'Young de l'or nanoporeux E_{np}), les propriétés plastiques globales (contrainte à la limite élastique σ^l, coefficient de Poisson plastique ν_p) ainsi que les propriétés plastiques locales (analyse de dislocations, contraintes locales, mécanismes de déformation et orientation des ligaments, localisation de la fracture en traction). Ces diverses caractérisations sont nécessaires pour étudier l'influence de la structure (ρ et D_m par exemple) et du mode de chargement (traction vs compression) sur le comportement mécanique de l'Au-NP. Il est important de garder à l'esprit que pour avoir une description réaliste du comportement de l'Au-NP, le nombre d'atomes dans les boites de simulation doit être important (typiquement $>$ 4 millions). Nous avons eu le temps d'étudier six systèmes différents. Cela peut sembler peu mais il faut souligner que beaucoup d'études en simulation ne sont faites que sur un seul modèle. Ce chapitre sert aussi de référence pour le chapitre suivant visant à étudier l'influence d'un revêtement dur sur l'Au-NP. Nous proposons de discuter les résultats en même temps que nous les présentons et d'établir une discussion sur des points particuliers à la fin du chapitre.

IV.1 Méthodes

Nous avons utilisé la méthode détaillée dans le chapitre précédent pour générer les mousses. Rappelons que nous avons distingué deux groupes A et B. Le groupe A contient trois mousses avec $D_m \approx 5.5$ nm et dont la densité relative ρ vaut 0.3, 0.35 et 0.4. Le groupe B contient trois mousses telles que $\rho = 0.4$ et D_m vaut 2.6, 4.6 et 5.8 nm. Ces modèles sont représentés sur la figure IV.1 dans leur état non déformé.

Pour les simulations de DM (relaxation et déformation des structures), nous avons choisi un pas de temps de 2 fs. Nous avons vérifié que celui-ci assure une intégration stable des équations du mouvement sur la durée des simulations (cf annexe 2). Les systèmes sont déformés avec une vitesse $\dot{\varepsilon} = 10^8$ s^{-1} à 300 K. Nous adaptons à chaque itération les positions des atomes de sorte à ce que l'incrément de déformation au sein de la boite soit appliqué de manière homogène. Cela limite des phénomènes potentiels tels que la propagation d'ondes dues à la déformation rapide. En traction, nous avons déformé les mousses jusqu'à ce que le système soit totalement fracturé. En compression, nous les avons déformées au moins jusqu'à ce qu'une inversion de courbure sur la courbe contrainte-déformation soit visible, c'est à dire à la transition écoulement-densification (cf section IV.4.3.2) mentionnée dans le chapitre 1.

La déformation nominale utilisée dans tout le manuscrit est définie comme suit :

$$\epsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \tag{IV.1}$$

avec L et L_0 les longueurs instantanée et initiale, respectivement, de la boite de simulation suivant l'axe de sollicitation.

Le module d'Young est calculé dans tout le chapitre comme étant la pente des courbes contrainte-déformation sur le premier pourcent de déformation. En réalité, nous constatons qu'il y a de la plasticité sur cette gamme de déformation. Nous choisissons de ne pas faire la régression linéaire sur une plus petite gamme car les fluctuations de contraintes ($\approx$ MPa) feraient baisser le coefficient de corrélation.

Nous définissons la contrainte à la limite élastique (σ_l) comme étant la contrainte à laquelle la courbe n'est plus linéaire. Pour cela, nous traçons la droite d'équation $\sigma = E_{np} \times \epsilon$ puis nous estimons que la linéarité est perdue lorsque la courbe dévie de plus de $\epsilon = 0.2$ % de la droite. Cela revient à appliquer

une convention expérimentale connue qui consiste à prendre le point d'intersection entre la courbe $\sigma - \epsilon$ et la droite d'équation $\sigma = E_{np} \times (\epsilon - 0.2\ \%)$. Dans la littérature sur les systèmes d'or nanoporeux, la méthode de détermination de σ^l est rarement définie clairement. Certains auteurs [70] utilisent également la méthode de perte de linéarité, alors que d'autres définissent σ^l comme étant la contrainte à la fracture en traction [65,72] ou par une approximation faisant intervenir la dureté du matériau en nanoindentation et une constante qui dépend de la forme de l'indenteur [65,68,108,109]. Hakamada et al. [81] ont proposé que σ^l est égal à la dureté, c'est à dire que la constante de forme de l'indenteur vaut 1.

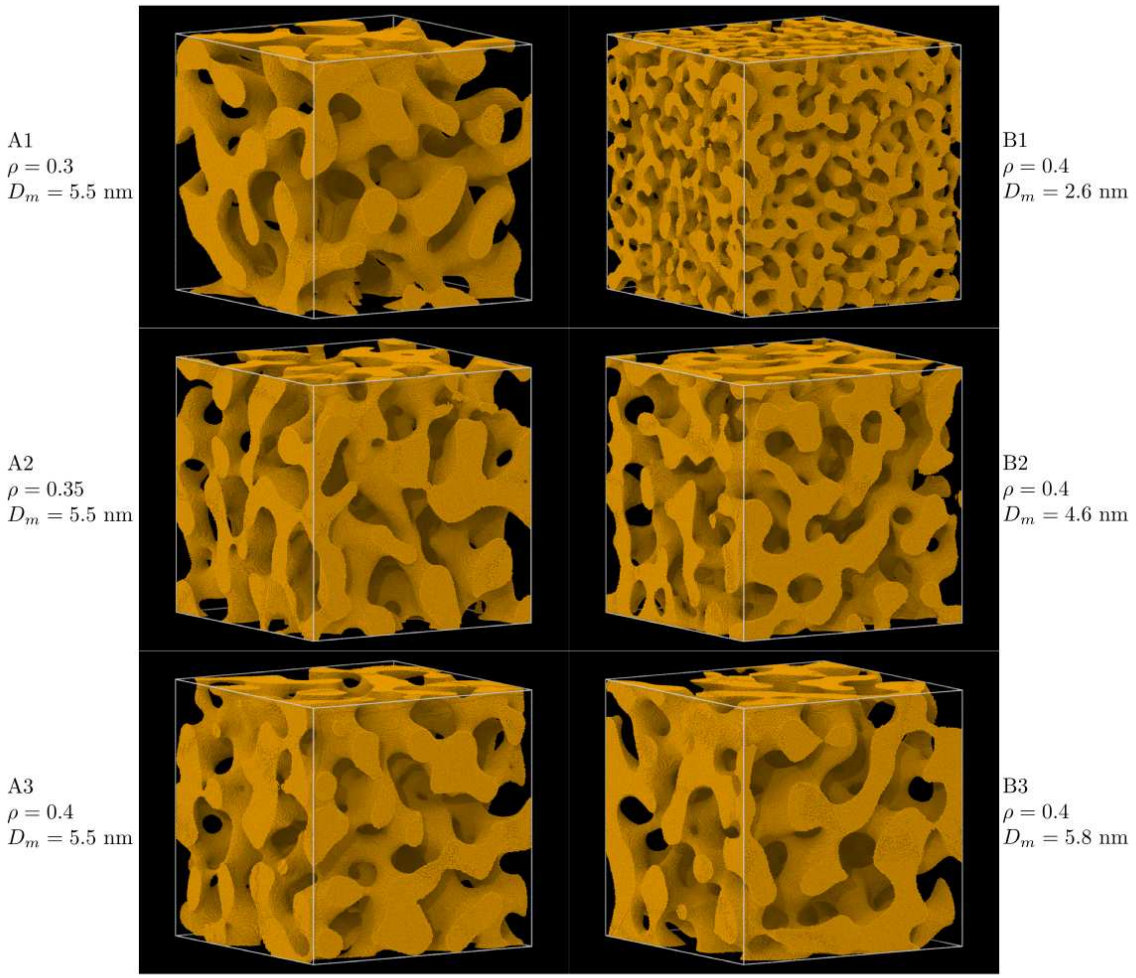


Figure. IV.1 – Visualisation des mousses A et B dans leur état initial. Les longueurs des arêtes de la boite de simulation cubique valent toutes environ 60 nm.

Le coefficient de Poisson ν est défini comme suit :

$$\nu = -\frac{\delta\epsilon_t}{\delta\epsilon_a} \tag{IV.2}$$

avec $\delta\epsilon_t$ et $\delta\epsilon_a$ des incréments "infinitésimaux" de déformation transverse (perpendiculaire à la solli-

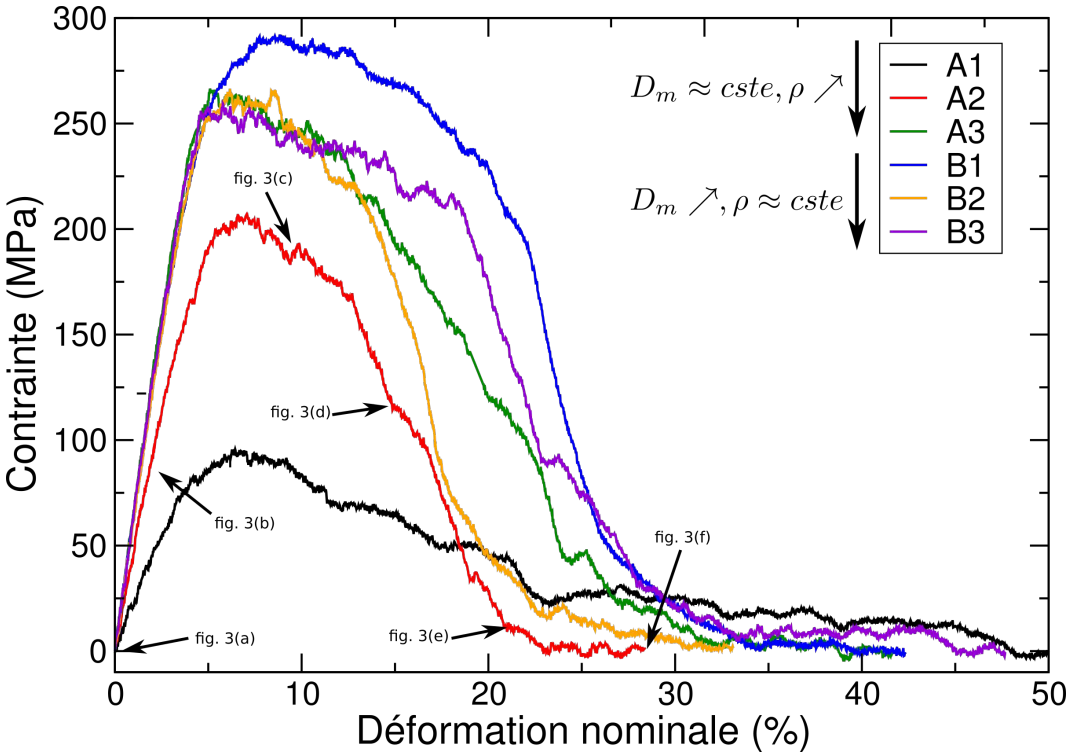


Figure. IV.2 – Courbes contrainte-déformation en traction des 6 mousses A et B.

citation) et axiale (parallèle à la sollicitation), respectivement. Il s'agit donc de l'opposé de la dérivée de la fonction $\epsilon_t(\epsilon_a)$. Si le coefficient de Poisson est évalué dans le régime élastique on le note ν_e (pour coeff. de Poisson élastique). Sinon, on le note ν_p (pour coeff. de Poisson plastique).

Dans la section IV.4.3.1 nous calculons les contraintes locales pour expliquer la localisation de la fracture en traction. Pour chaque atome, chaque élément du tenseur des contraintes - prenant la forme d'un vecteur de six éléments (xx, yy, zz, xy, xz, yz) - est calculé notamment en prenant en compte une contribution cinétique, une contribution d'interaction de paire avec les premiers voisins, et d'autres termes à plus longue portée. Pour préserver les yeux du lecteur, nous n'écrirons pas la formule permettant de calculer ces contraintes. Le lien vers la formule détaillée est donnée en référence [110].

IV.2 Vue d'ensemble de la déformation de l'or nanoporeux

Cette section a pour but d'introduire des concepts généraux liés à la déformation en traction et en compression de nos modèles au travers des courbes contrainte-déformation et de quelques images montrant l'état des mousses au cours de la déformation.

IV.2.1 Traction

Les courbes contrainte-déformation en traction sont montrées sur la figure IV.2. L'allure des courbes est similaire à celle des courbes obtenues en simulation dans la littérature [58]. En revanche, les courbes expérimentales présentent une chute brutale de la contrainte sans plasticité apparente [65, 78]. Cette

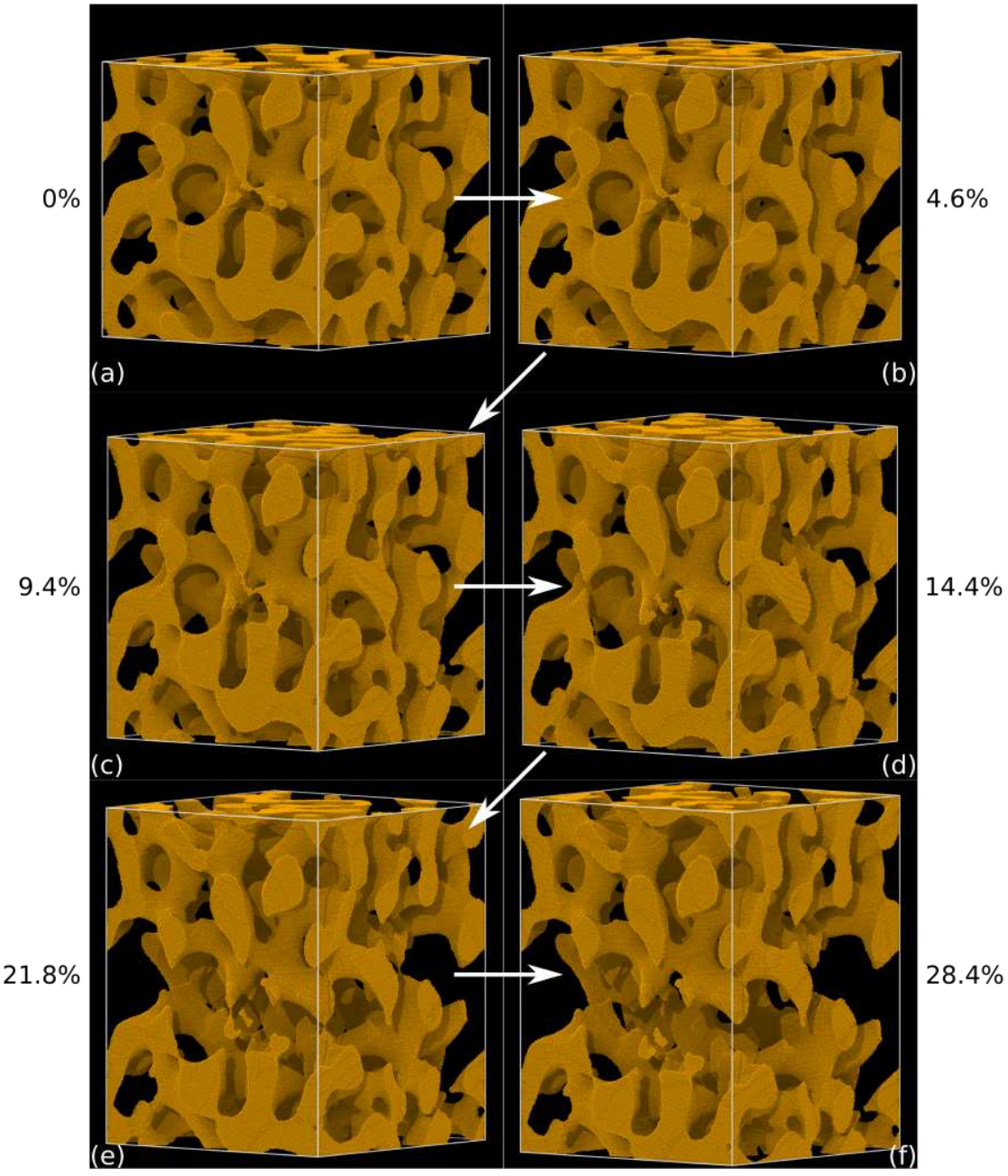


Figure. IV.3 – Vue d'ensemble de la déformation en traction de la mousse A2.

différence entre les courbes de simulation et expérimentales est discutée à la fin ce chapitre (page 116 et page 114).

Toutes les courbes montrent une première partie presque linéaire au début de la déformation, correspondant au régime élastique. Notons tout de même que tous les systèmes contiennent initialement des dislocations, dans différentes mesures, qui se déplacent dès les premiers incréments de déformation. La contrainte maximale est atteinte entre 5 et 10 % de déformation pour toutes les mousses. Comme nous le verrons dans la section IV.4.3, la déformation jusqu'à la contrainte maximale correspond à la déformation plastique des ligaments et l'alignement de ceux-ci suivant l'axe de traction. A plus haute déformation, la plasticité se localise dans un plan ce qui accélère la déformation locale et l'orientation des ligaments dans ce plan. Comme le montre la figure IV.3, les ligaments rompent dans un plan perpendiculaire à l'axe de traction jusqu'à la fracture totale de la mousse. La localisation de la fracture est observée expérimentalement pour l'Au-NP [65].

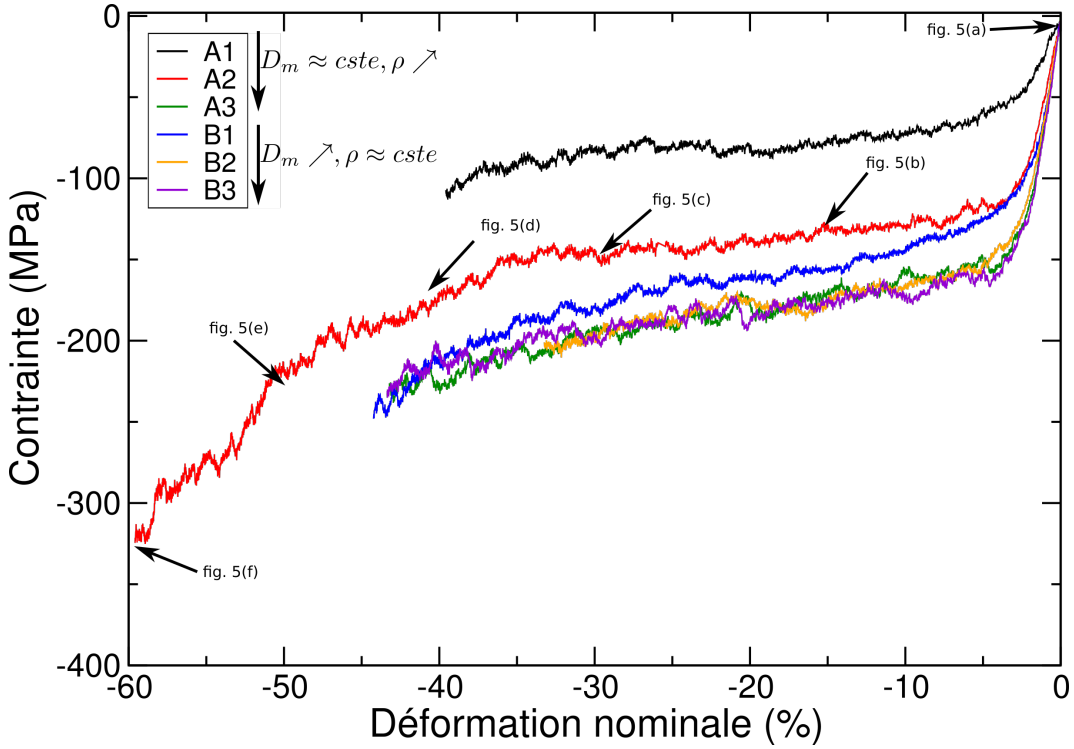


Figure. IV.4 – Courbes contrainte-déformation en compression des 6 mousses A et B.

IV.2.2 Compression

Les courbes contrainte-déformation en compression sont montrées sur la figure IV.4. Ces courbes sont en bonne adéquation avec les courbes obtenues par d'autres auteurs en simulation [71] et expérimentalement [83]. En effet, nous distinguons trois régimes qui sont associés à ceux décrits par Gibson et Ashby [85]. Le premier régime, au début de la déformation est linéaire. Dans celui-ci, les ligaments sont déformés élastiquement en compression. D'après Gibson et Ashby, certains ligaments sont aussi déformés en flexion mais nous ne l'avons pas observé dans nos structures. Comme pour la traction, certaines dislocations initialement présentes se déplacent dès les premiers incréments de déformation.

Ensuite, la contrainte en valeur absolue augmente de moins en moins vite jusqu'à quasiment atteindre un plateau. Ce régime est associé à la déformation plastique des ligaments individuels, menant à l'effondrement progressif des pores. Gibson et Ashby nomme ce régime "plateau-plastic yielding" en anglais. Nous l'appellerons "écoulement" dans cette thèse. Pendant le dernier régime, la courbure de $\sigma(\epsilon)$ change de signe et est associée à la densification des mousses. Autrement dit, à partir d'un certain niveau de déformation, les ligaments s'effondrent les uns sur les autres et la déformation plastique n'est plus associée qu'aux ligaments individuels mais aussi à l'interaction de contact entre les différents ligaments. La figure IV.5 illustre les différentes étapes de la déformation en compression.

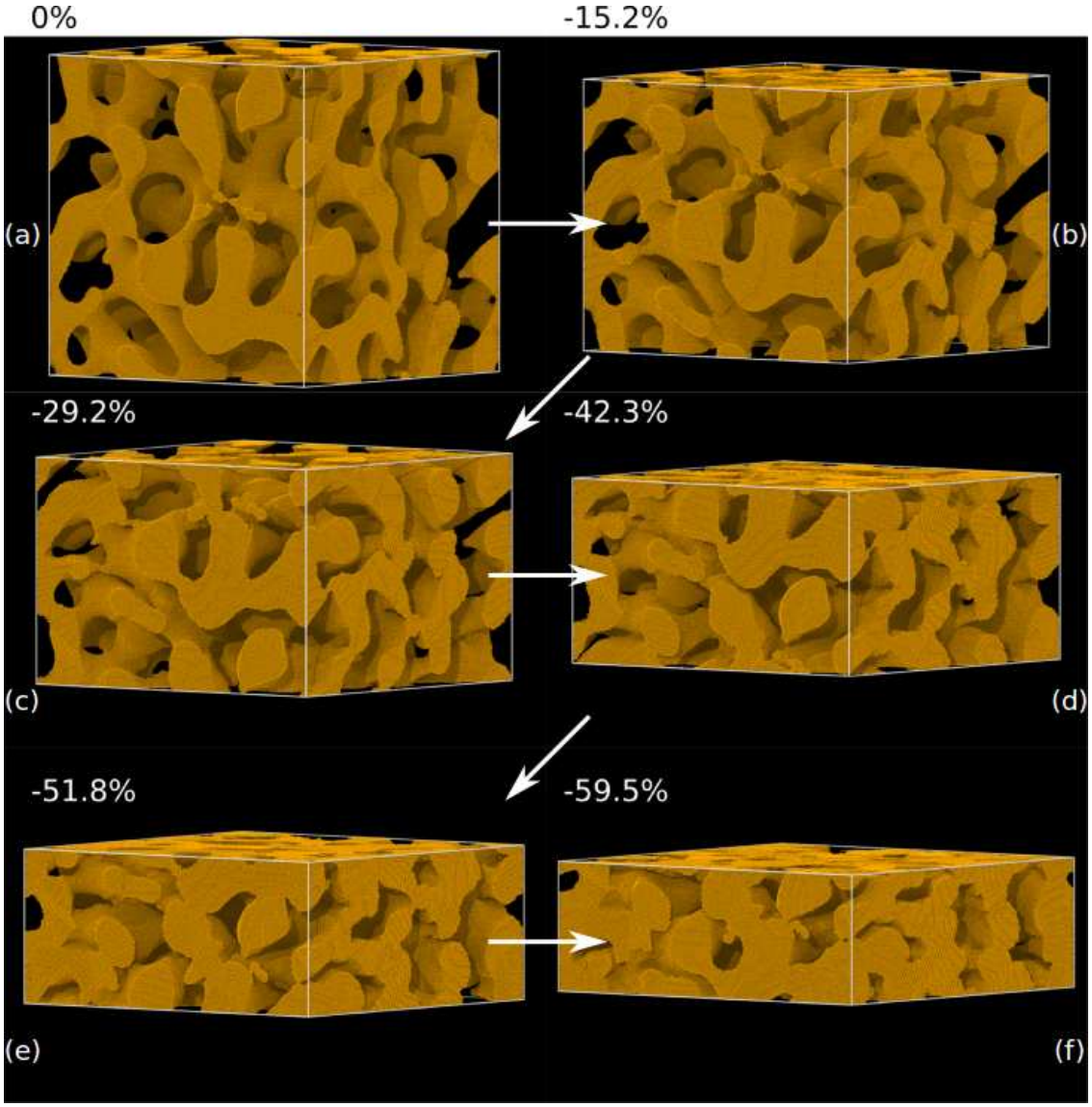


Figure. IV.5 – Vue d'ensemble de la déformation en compression de la mousse A2.

IV.3 Propriétés élastiques

IV.3.1 Module d'Young

Nous avons tracé sur la figure IV.6 l'évolution de E_{np} en fonction de D_m et en fonction de ρ, en traction et en compression. La gamme de valeurs obtenues est en très bonne adéquation avec les valeurs lues dans la littérature (cf chapitre 1). En particulier, E_{np} augmente avec ρ et la tendance avec D_m est incertaine. Pour comparaison, nous avons simulé la déformation d'un massif d'or orienté [100]. Celui-ci a été modélisé dans une boite de simulation de 4x4x4 nm^3 et relaxé et déformé par la même procédure que les structures nanoporeuses. Une regression linéaire effectuée sur le premier pourcent de déformation donne un module d'Young de 45.1 GPa.

La relation entre E_{np} et ρ semble être linéaire. Cela est assez loin du modèle de Gibson-Ashby qui prévoit un exposant d'ordre 2. Il faut toutefois rester prudent au vu du faible nombre de valeurs calculées. En simulation, Sun et al. [58] montrent que E_{np} varie avec ρ avec un exposant supérieur à 1. Les auteurs n'ont pas calculé sa valeur mais la courbe est convexe. Par la suite, il faudrait étendre la gamme de densité relative et le nombre de points calculés pour décrire précisément la loi d'échelle relative à nos modèles. Contrairement à ρ, l'effet du diamètre moyen est peu marqué, sans tendances afirmées.

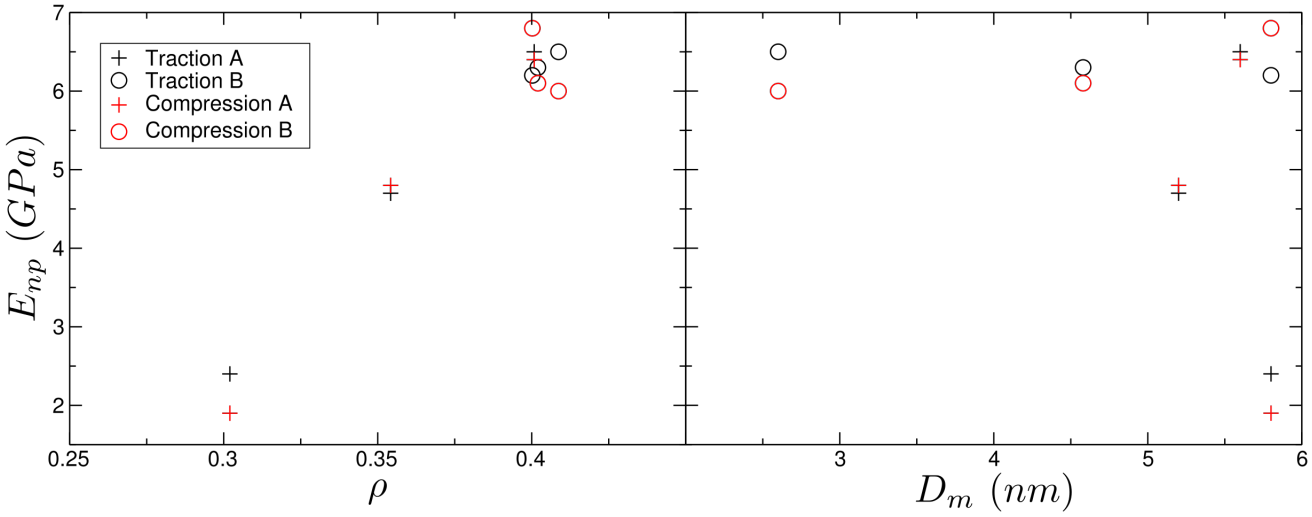


Figure. IV.6 – Evolution du module d'Young des mousses A et B en fonction de ρ (à gauche) et de D_m (à droite), en traction et en compression.

Toutefois, on distingue une légère asymmétrie entre la traction et la compression. En effet, si on regarde l'évolution de E_{np} en fonction de D_m pour le groupe B, on voit que les modules d'Young calculés en traction tendent à augmenter vers les petits diamètres alors qu'ils tendent à diminuer en compression. Il est difficile d'établir des conclusions avec si peu de données mais on peut tout de même évoquer les effets de surface pour expliquer cette particularité. En effet, comme nous l'expliquons dans le chapitre 1, les "contraintes" de surface mettent en tension la surface des structures. Or aux très petits diamètres, cette tension devient non négligeable comparée aux contraintes en volume. Cela a pour conséquence de rigidifier la structure en tension et d'avoir l'effet inverse en compression. Notons qu'une relaxation insuffisante des structures peut également mettre en relief cette asymétrie comme nous le discutons dans la section IV.5.1.

IV.3.2 Influence de l'orientation cristalline

Pour tester l'influence de l'orientation cristalline, nous nous sommes servis de modèles différents de ceux des groupes A et B. Ils ont été générés avec des paramètres liés à la morphologie légèrement modifiés et les côtés de la boite de simulation mesurent environ 40 nm. Nous avons ensuite appliqué la méthode de remplacement de la phase liquide par un cristal en orientant un premier système suivant [100] dans les trois directions principales puis un second suivant [110] dans la direction de traction. Nous avons ensuite relaxé ces deux mousses avec le potentiel EAM et avec le potentiel MEAM. La relaxation thermique de ces mousses est plus longue que les mousses A et B ($\approx$ 1 ns à 300 K). Tous les paramètres de simulation, de relaxation et de déformation sont identiques pour les deux orientations et pour les deux potentiels.

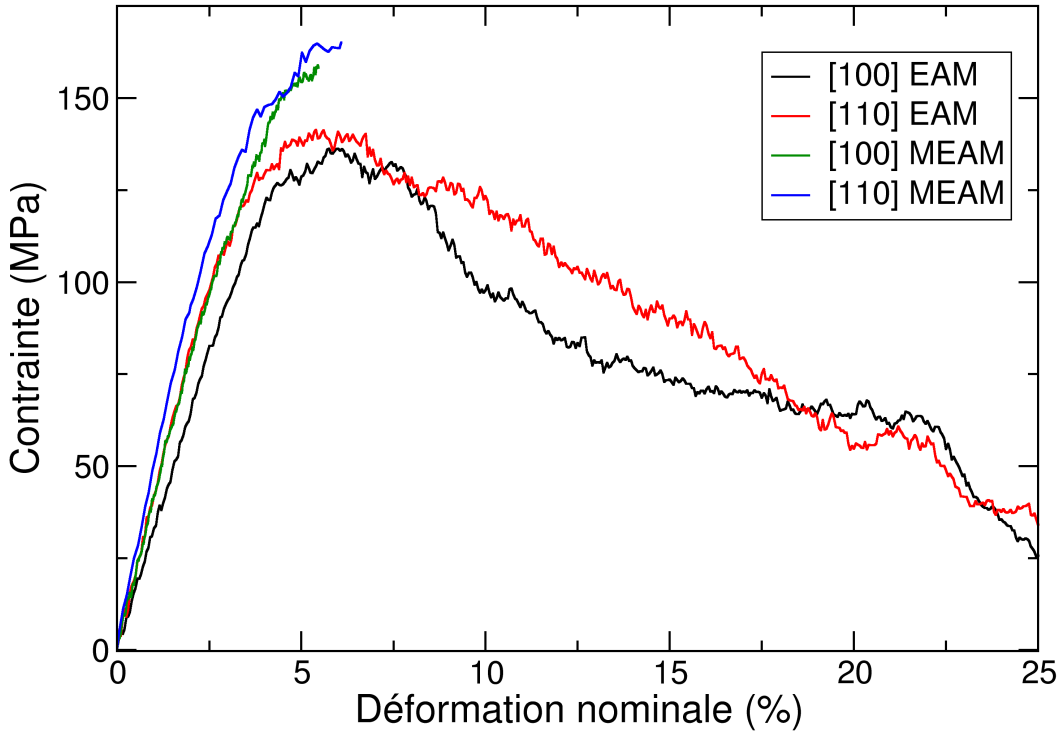


Figure. IV.7 – Courbes contrainte-déformation de la traction de mousses orientées [100] et [110] avec le potentiel EAM et le potentiel MEAM

Les courbes contrainte-déformation sont montrées en figure IV.7. On peut voir que les mousses orientées [110] suivant l'axe de traction sont plus rigides que celles orientées [100], pour les deux potentiels. Cela est cohérent avec les résultats obtenus pour des nanofils dans la bibliographie (cf chapitre 1). Nous n'avons pas trouvé d'études dédiées à l'orientation cristallographique des systèmes d'Au-NP dans la littérature. Enfin, nous n'observons pas de différences flagrantes concernant la contrainte maximale ou par rapport aux mécanismes de déformation plastique, suite à notre analyse.

IV.3.3 Potentiel utilisé : comparaison EAM et MEAM

La figure IV.7 montre également l'influence du potentiel sur l'élasticité de la structure étudiée. On peut voir que le potentiel MEAM donne des valeurs de rigidité plus élevées que le potentiel EAM. Pour confirmer ce résultat, nous avons vérifié qu'il n'y a pas d'effet de variations de densité relative (puisque les deux potentiels induisent une réduction de volume pendant la relaxation des contraintes légèrement différente). Nous avons donc calculé les densités relatives des deux systèmes orientés [100] pour les deux potentiels : ρ(EAM,100)=0.3404 et ρ(MEAM,100)=0.3444. Nous avons également calculé que la droite de tendance $E_{np}(\rho)$ (figure IV.6, page 83) a pour équation $E_{np} = 40.13 \times \rho - 9.79$. D'après la courbe de tendance et les valeurs de ρ, la variation de ρ devrait induire une variation de E_{np} de 4.1 %. Or les modules d'Young calculés via la pente de la courbe contrainte-déformation valent 4.02 et 3.25 GPa pour les potentiels MEAM et EAM, respectivement, soit une variation de 24 %. Le potentiel a donc bien un effet sur la rigidité des mousses. Nous n'avons pas eu le temps de déformer les mousses jusqu'à la fracture des ligaments pour le potentiel MEAM.

IV.3.4 Coefficient de Poisson élastique

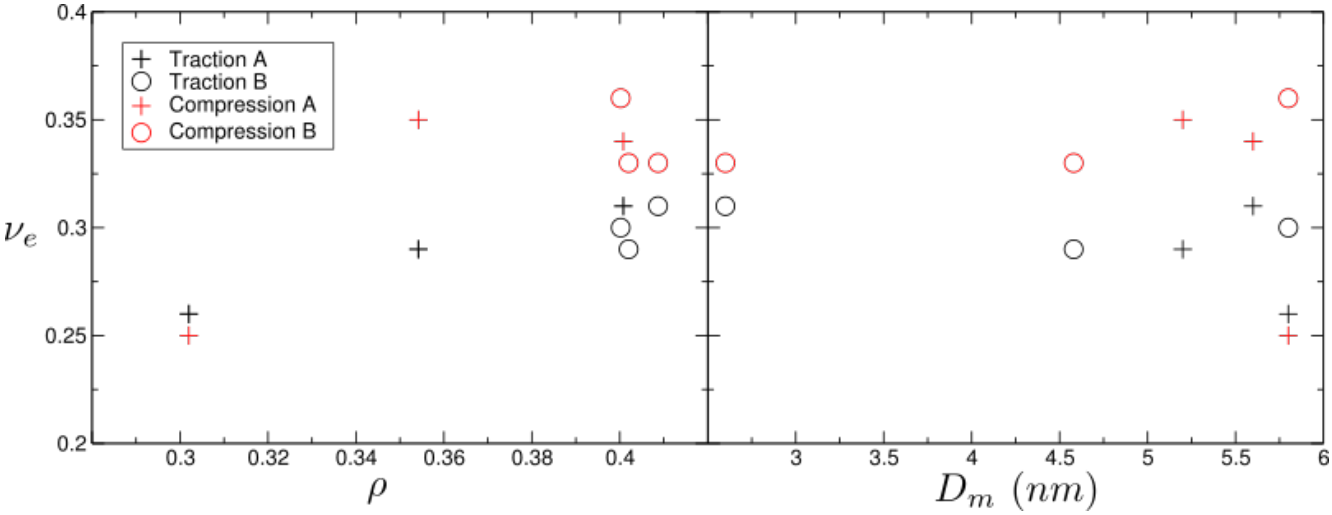


Figure. IV.8 – Coefficients de Poisson élastiques des structures A et B en fonction de ρ (à gauche) et de D_m (à droite), en traction et en compression.

Les valeurs obtenues (figure IV.8) semblent au premier abord élevées par rapport à celles de la littérature. En effet, nous avons des valeurs comprises entre 0.25 et 0.35 alors que les valeurs expérimentales sont plutôt entre 0.15 et 0.25. Cet écart peut être en partie expliqué par la densité relative. En effet, même si la tendance n'est pas flagrante, ν_e semble diminuer à mesure que ρ diminue. Or les valeurs de la littérature (bien que peu nombreuses) sont obtenues pour des mousses de densité relative comprise entre 0.25 et 0.35 [65, 79, 80], ce qui est globalement plus faible que dans notre étude (0.3-0.4). Le faible nombre de valeurs de ν_e calculées ne permet pas de conclure sur l'effet du diamètre.

Tous les coefficients de Poisson calculés, sauf ceux de la mousse A1 ($\rho = 0.3$, $D_m = 5.8$ nm), sont plus élevés en compression qu'en traction. Nous n'avons pas trouvé d'étude similaire dans la littérature. Par la suite, il faudrait d'une part obtenir plus de valeurs pour confirmer cet effet et d'autre part effectuer des analyses plus approfondies pour comprendre d'où vient cette asymétrie traction-compression, comme

par exemple en étudiant les déformations et contraintes locales axiales et latérales.

IV.4 Propriétés plastiques

IV.4.1 Contrainte à la limite élastique

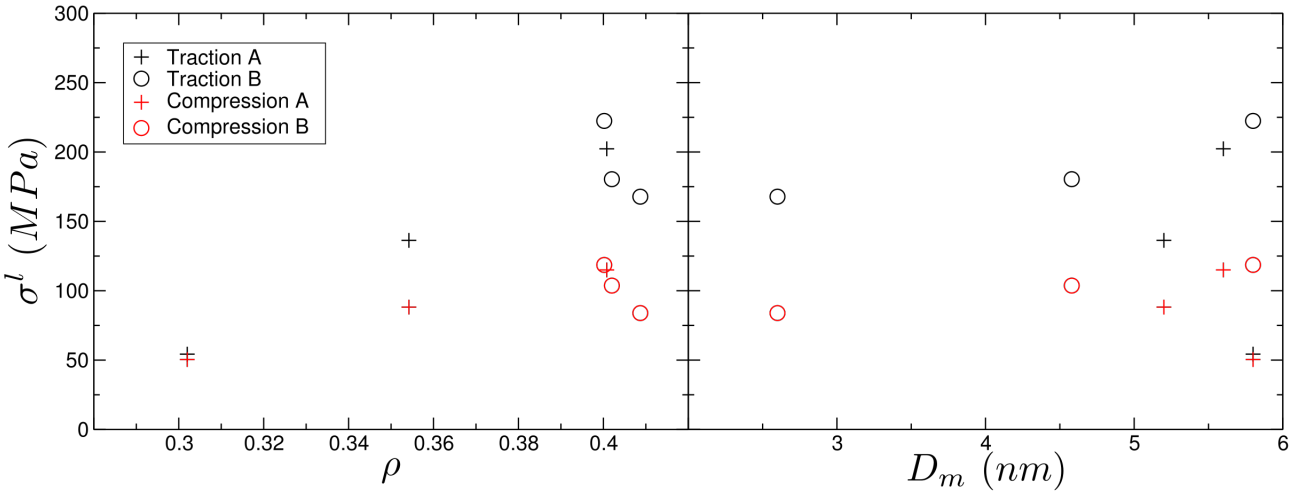


Figure. IV.9 – Evolution de la contrainte à la limite élastique des mousses A en fonction de ρ (à gauche) et de D_m (à droite), en traction et en compression.

La figure IV.9 montre l'influence de la structure (ρ et D_m) sur la contrainte à la limite élastique σ^l des mousses A et B. σ^l est calculé suivant la méthode de perte de linéarité décrite dans la section IV.1.

Accord avec les valeurs expérimentales Rappelons que deux effets sont en compétition concernant σ^l : premièrement la porosité tend à diminuer σ^l comme l'expliquent Gibson et Ashby [85]. Deuxièmement, nous avons également constaté dans le chapitre 1 que pour les plus petits diamètres de mousses expérimentales, la contrainte à la limite élastique tend à augmenter. En l'occurence, les valeurs les plus élevées tendent vers celles de l'or massif (50-250 MPa). Ainsi, en considérant à la fois la densité relative et le diamètre moyen des mousses, les valeurs de σ^l de nos structures sont en bonne adéquation avec celles de la littérature présentées dans le premier chapitre de cette thèse.

Influence de ρ sur σ^l On voit sur la figure IV.9 que σ^l augmente avec ρ. Cela peut être expliqué par le fait que plus la mousse est dense, plus les ligaments se répartissent la charge à supporter. Ainsi la force appliquée dans tout le système pour que les ligaments individuels plastifient est d'autant plus grande que la densité est élevée. A D_m constant, même si nous n'avons que trois points, la tendance semble être linéaire alors que les lois d'échelle classiques prédisent un exposant de 1.5. Dans la bibliographie du chapitre 1, il est difficile d'interpréter l'influence de la densité relative sur la contrainte à la limite élastique. En effet, le nuage de points obtenu est très large. Cela peut être expliqué par le fait que le diamètre a plus d'influence que la densité s'il est inférieur à $\approx$ 30 nm et aussi parce que la définition de σ^l est multiple. Comme nous, Sun et al. [58] ont montré en simulation que plus la densité est élevée, plus

σ^l l'est aussi. Cela va dans le sens des diagrammes d'Ashby. Il serait très utile par la suite de réaliser un diagramme en trois dimensions montrant à la fois l'influence de la densité relative et du diamètre moyen des mousses, précisémment pour décorréler ces effets. Pour l'instant, nous estimons que le nombre de données n'est pas suffisamment grand pour produire une figure pertinente.

Influence de D_m sur σ^l Au premier abord, σ^l semble augmenter en fonction de D_m (mousses B). Ce constat va à l'encontre de toutes les études montrant que σ^l augmente quand le diamètre des structures d'or diminue, qu'elles soient sous forme de nanofils, nanofilms ou nanoparticules [20]. Il faut alors admettre que la tendance constatée pour nos structure est surprenante. Une explication possible est que la gamme de D_m que nous utilisons est très restreinte en comparaison aux gammes expérimentales et le nombre de valeurs calculées ne permet pas une bonne statistique. Pour vérifier ce point, il faudrait simuler de nombreux autres systèmes et de dimensions trop grandes pour être accessibles à la dynamique moléculaire.

Nous savons aussi que cette tendance inattendue n'est pas expliquée par les variations faibles de densité (et de connectivité). En effet, dans le groupe B, la mousse de plus petit diamètre (B1) est celle de plus grand ρ et de plus petit σ^l. C'est donc l'inverse de l'effet de la densité observé.

Ensuite, on peut se demander si la méthode de calcul de σ^l joue un rôle. Pour y répondre nous avons tracé quelques courbes supplémentaires. Premièrement, la figure IV.10 représente la contrainte maximale pendant la traction des mousses A et B. Cette fois-ci, on voit que la contrainte maximale augmente bien à mesure qu'on diminue le diamètre. On note aussi une corrélation linéaire entre σ_{max} et ρ. Même si ce résultat est rassurant, il n'explique pas l'origine de la variation de σ^l en fonction du diamètre.

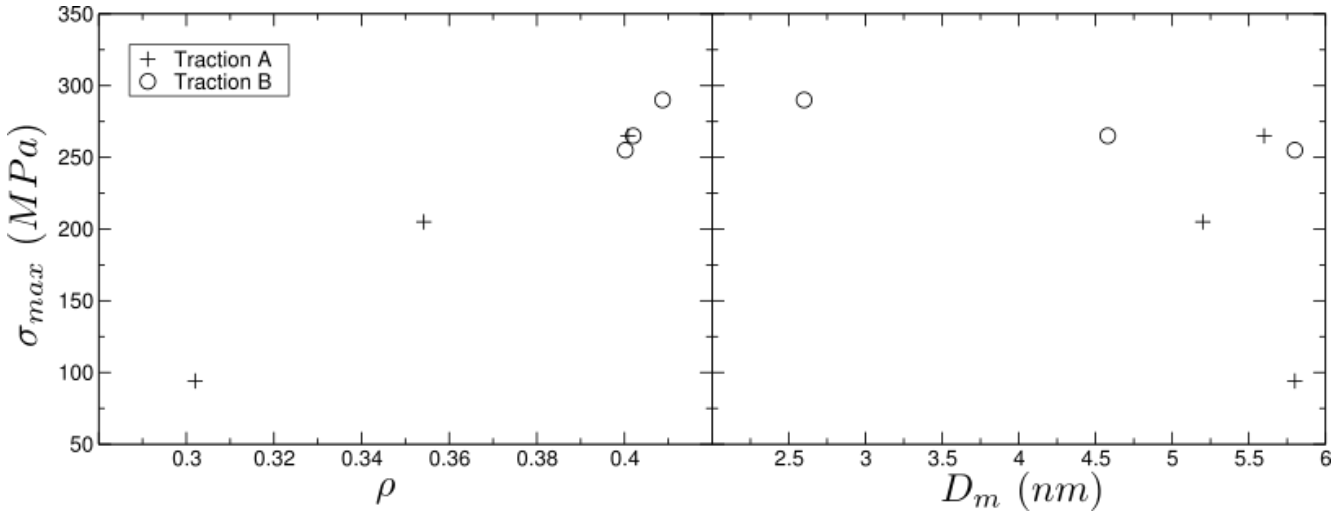


Figure. IV.10 – Evolution de la contrainte maximale des mousses A en fonction de ρ (à gauche) et de D_m (à droite), en traction.

Nous avons aussi cherché un autre critère pour déterminer σ^l. Pour cela, nous sommes revenus à la définition idéale disant que σ^l est la contrainte à partir de laquelle la déformation induit des évènements plastiques. Même si le système contient des dislocations avant toute déformation, nous nous attendons à ce qu'il y ait une augmentation significative de l'activité des dislocations à la limite élastique. Nous avons donc tracé la densité volumique de dislocations dans la boite en fonction de la déformation (figure IV.11). Le volume dont il est question est celui de la phase de matière (V_{Au}). A partir de la déformation à la limite élastique, on peut remonter à la contrainte à la limite élastique via les courbes contrainte-déformation

(page 79). L'évolution de la densité de dislocations en traction est en assez bon accord avec celle calculée récemment en simulation atomistique par Beets et Farkas [111], même si leurs valeurs semblent être légèrement plus élevées que les nôtres. Nous avons également étudié la densité volumique de dislocations en nombre, ainsi que la proportion d'atomes HC dans la boite (caractéristique des défauts d'empilement). Ces deux autres courbes contiennent sensiblement les mêmes informations que la figure IV.11 et ne sont pas montrées dans ce manuscrit. Il est difficile d'évaluer avec précision la déformation à laquelle il y a un changement de pente sur les courbes. Cependant, les déformations et contraintes à la limite élastique estimées semblent aller dans le sens de la figure IV.9 qui montre que σ^l augmente avec D_m. L'ensemble des résultats précédents tend à montrer que la méthode de détermination de la contrainte à la limite n'est pas à l'origine de la variation inattendue selon D_m.

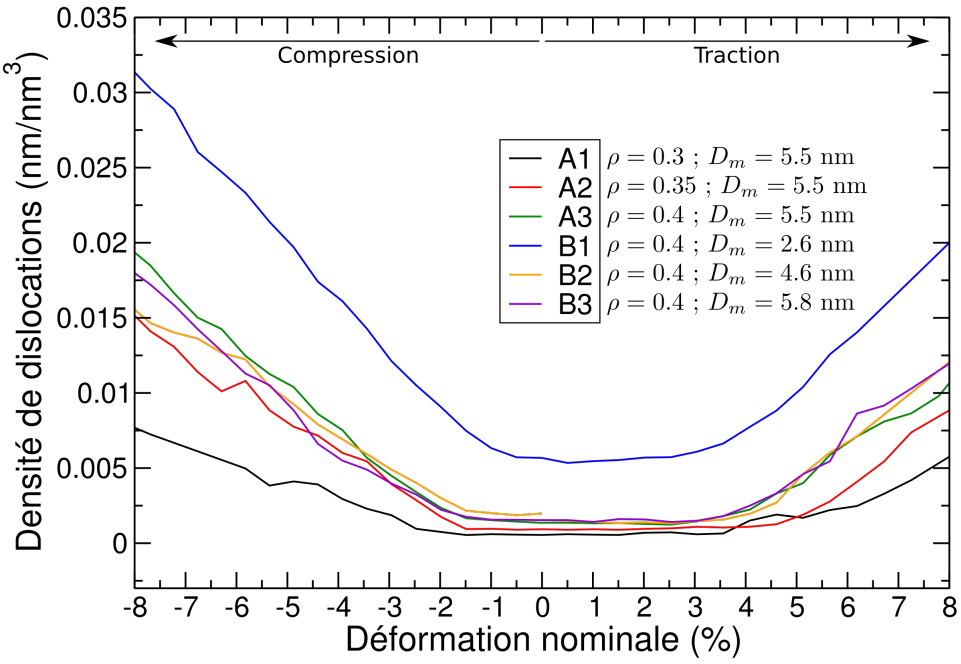


Figure. IV.11 – Densité de dislocations en fonction de la déformation en traction et en compression. La densité est calculée comme étant la longueur de ligne totale de toutes les dislocations divisée par V_{Au}. Celui-ci est approximé par le nombre d'atomes dans la boite multiplié par le volume atomique moyen $(4.07^3/4)$ Å^3. La discontinuité à 0 % de la densité de dislocations de la mousse B2 est inexpliquée.

Nous nous sommes alors demandés si ce comportement pourrait être expliqué par les faibles dimensions des systèmes induisant une statistique discutable. En effet, une petite boite contient peu de ligaments, ce qui peut amplifier les inhomogénéités locales. Pour isoler l'effet de D_m sur σ^l nous avons construit 3 modèles topologiquement et morphologiquement identiques. Pour ce faire, nous avons généré un système d'Au-NP que nous avons ensuite répliqué et transformé par homothétie deux fois. Ainsi nous avons trois systèmes d'Au-NP qui sont topologiquement et morphologiquement équivalents, et qui contiennent le même nombre de ligaments, mais de D_m différents (figure IV.12).

Nous avons ensuite déformé ces trois structures avec le potentiel EAM. σ^l en traction et en compression est représenté en fonction de D_m sur la figure IV.13. Malgré la gamme restreinte de diamètres, on voit une augmentation (diminution) de σ^l aux petits diamètres en traction (compression). L'asymétrie tension-compression est discutée dans le paragraphe suivant. On remarque également que la gamme de contraintes

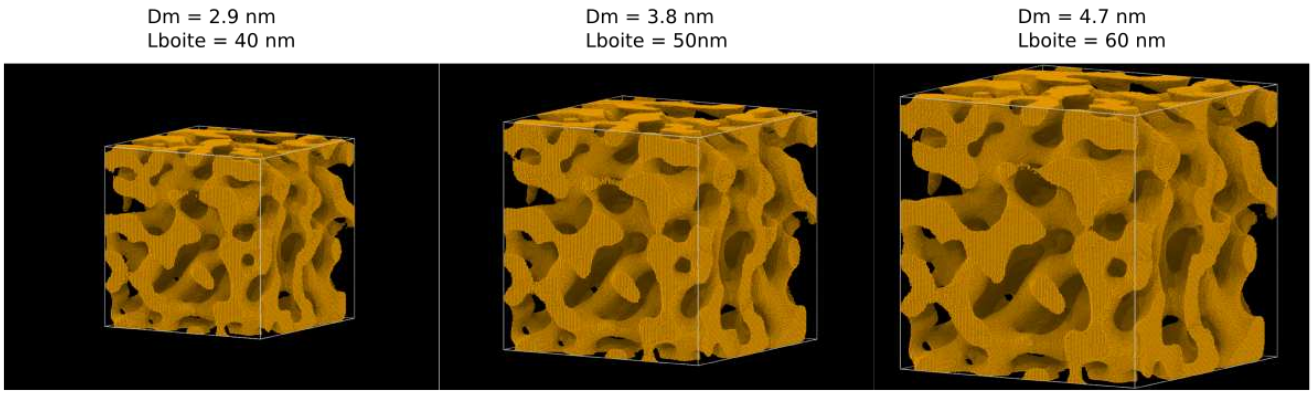


Figure. IV.12 – Visualisation des trois systèmes homothétiques. Le système initial est à gauche.

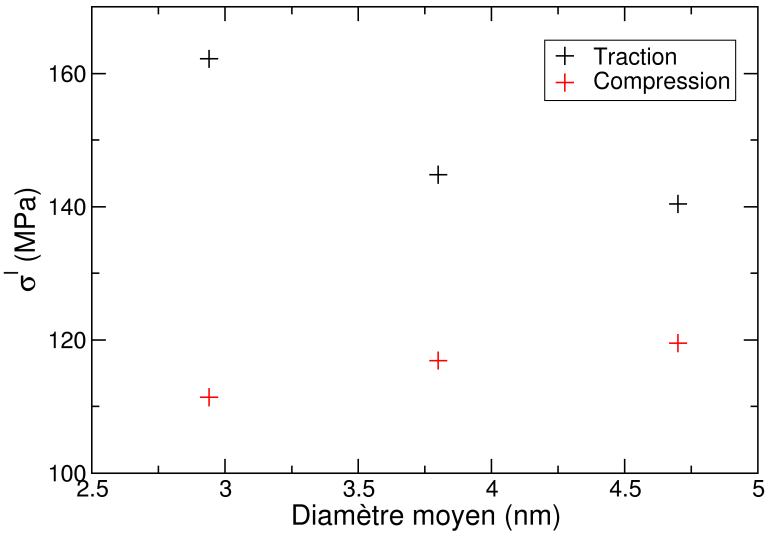


Figure. IV.13 – Evolution de la contrainte à la limite élastique en fonction du diamètre moyen pour trois systèmes topologiquement équivalents, en traction et en compression.

déterminées pour les systèmes homothétiques (140-160 MPa en traction et 110-120 MPa en compression) est plus faible que pour les systèmes A et B (170-225 MPa en traction et 75-125 MPa en compression). Cela peut être expliqué par le fait que les gammes de diamètres sont légèrement différentes. A ce stade, nous avons donc deux résultats contradictoires : ceux de la figure IV.9 et ceux de la figure IV.13. La mise en parallèle de ces derniers permet d'affirmer que la topologie et la morphologie des ligaments ont une grande influence sur les valeurs de σ^l. Il serait intéressant par la suite d'approfondir ces réflexions en faisant quelques analyses supplémentaires comme par exemple : 1. faire une étude similaire à celle effectuée avec les mousses B mais avec une taille de boite plus importante. 2. Construire plusieurs systèmes équivalents aux mousses B et moyenner les valeurs de σ^l pour vérifier l'effet statistique. Ces deux premières analyses

devraient fournir des résultats similaires à la figure IV.13. 3. Quantifier ligament par ligament l'influence de sa structure (diamètre, orientation, courbure...) sur sa contrainte à la limite élastique.

Asymétrie traction-compression On voit sur les figures IV.9 et IV.13 que les valeurs de σ^l sont toutes plus élevées en traction qu'en compression, pour un même système. Les contraintes de surface peuvent expliquer une telle asymétrie. En effet, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents, aux petits diamètres, le ratio surface/volume est tel que les contraintes de surfaces ne sont plus négligeables par rapport aux contraintes du volume. Pour l'or les surfaces sont en tension. Pour que la structure soit à l'équilibre cela implique que le volume est en compression. Ceci rend plus difficile la nucléation des dislocations en traction et plus facile en compression (puisque les atomes du volume sont déjà en compression pour $\varepsilon = 0$). De plus, plus le diamètre est petit, plus l'effet des surfaces est important ce qui explique pourquoi la contrainte diminue en compression et augmente en traction. La figure IV.11 va aussi dans le sens de ce raisonnement puisqu'on voit que le point de rupture des courbes en compression est situé à plus faible déformation qu'en traction.

IV.4.2 Coefficient de Poisson plastique

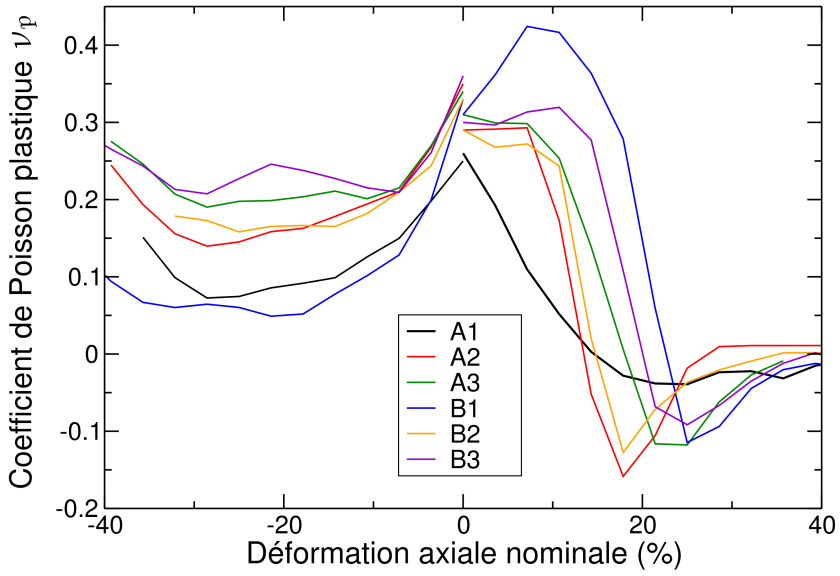


Figure. IV.14 – Evolution du coefficient de Poisson plastique en fonction de la déformation axiale nominale en traction et en compression pour les systèmes A et B.

La figure IV.14 représente l'évolution du coefficient de Poisson plastique ν_p en fonction de la déformation en traction et en compression. Rappelons que c'est l'opposé de la dérivée de la fonction $\epsilon_t(\epsilon_a)$. En traction, on remarque premièrement une corrélation assez nette entre les courbes ν_p-ϵ et σ-ϵ. En effet, les variations et les positions relatives de chaque courbe ν_p-ϵ correspondent assez bien aux variations et aux positions relatives de chaque courbe σ-ϵ. En particulier, on voit que ν_p est à peu près

constant aux faibles déformations (< 10 %) et diminue dès lors que la contrainte maximale est atteinte. Les courbes (sauf celles de A1 et B1) sont en accord partiel avec Briot et al. [72] qui montrent que ν_p reste constant pendant que la contrainte augmente jusqu'à sa valeur maximale. On voit également que pour la plupart des mousses, ν_p devient négatif pendant la fracture. Cela indique que pendant la rupture des ligaments individuels, il y a une certaine quantité d'énergie élastique ou plastique qui est relachée, permettant aux côtés latéraux de la boite de s'expandre. Puis l'expansion latérale se fait de moins en moins vite (ν_p augmente) jusqu'à la fracture totale de la structure, correspondant à un coefficient de Poisson nul. L'augmentation de ν_p jusqu'à 0 coincide avec l'inversion de courbure des courbes $\sigma - \epsilon$ proche de la fracture.

En compression, il existe également une corrélation entre les courbes ν_p-ϵ et σ-ϵ. En effet, on voit que dans le régime d'écoulement, le coefficient de Poisson diminue puis dans le régime de densification il augmente. Une explication possible est qu'à partir du régime de densification les ligaments se joignent (cf section IV.4.3.2) et exercent ainsi une pression les uns sur les autres. Cela a pour effet d'augmenter le nombre d'interactions axiales entre ligaments, ce qui accroit le nombre de ligaments qui "ressentent" l'effet Poisson, et aussi le coefficient de Poisson global. Dans l'étude de Lührs et al. [80], on retrouve également cette corrélation mais de façon moins marquée.

IV.4.3 Mécanismes de déformation

Dans cette section nous nous interessons aux mécanismes de déformation des mousses en traction puis en compression. De façon commune à la traction et à la compression, nous avons analysé les mécanismes de déformation des ligaments individuels, la nature et les mécanismes de propagation des dislocations ou encore l'orientation moyenne des ligaments au cours de la déformation. Nous nous sommes également interessés à la façon dont les ligaments interagissent entre eux au cours de la déformation. Cela concerne la localisation de la fracture en traction et la transition écoulement-densification en compression.

IV.4.3.1 Traction

Déformation des ligaments Commençons par analyser la chronologie des évènements concernant les ligaments. Cette tâche est ardue pour deux raisons : premièrement, même en optimisant l'espace de stockage dont nous disposons, nous sommes contraints de ne sauvegarder la configuration des mousses que tous les 0.5 % de déformation globale. Deuxièmement, la complexité intrinsèque des systèmes nécessite d'avoir des yeux résistants à toute épreuve. Nous avons néanmoins réussi à obtenir des résultats intéressants sans avoir besoin de consulter l'ophtalmologiste. Parmi les ligaments analysés, nous avons identifié une suite d'évènements typique.

Nous avons identifié dans la mousse A1 un ligament dont la déformation résume cette séquence d'évènements (figure IV.15). On voit sur cette figure que dans un premier temps le glissement est activé dans un seul plan {111} (figure IV.15(b)). Toutes les dislocations parfaites dissociées (Shockley) responsables de ce glissement sont nucléées et propagées entre 8 et 9 % de déformation globale au niveau le plus fin du ligament. Cela rappelle la deuxième partie de la déformation du nanofil d'or étudiée dans le chapitre 2. Ensuite, d'autres systèmes de glissement sont activés (toujours des plans {111}) ce qui conduit à une striction progressive et délocalisée du ligament (figure IV.15(c)). Enfin, lorsque le diamètre a atteint une certaine valeur, une striction un peu particulière a lieu (figure IV.15(d)). Celle-ci est le résultat d'une succession de glissements de plans menant une vibration importante du ligament et facilitant la diffusion en surface des atomes jusqu'à la formation d'une chaine monoatomique. Nous discutons plus en détail

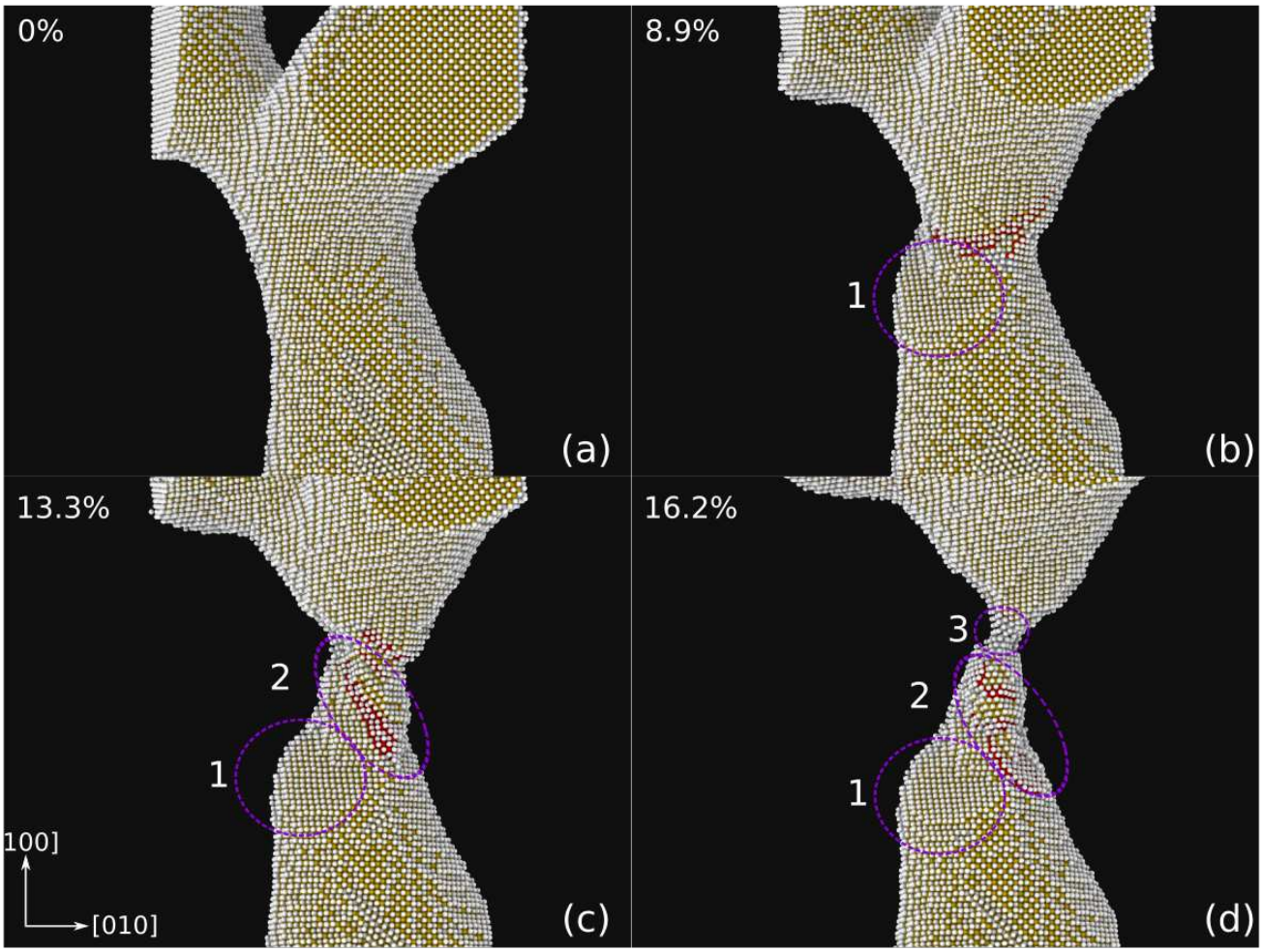


Figure. IV.15 – Déformation d'un ligament de la mousse A1. Les atomes jaune, rouge et blanc sont les atomes d'or dans un empilement CFC, les atomes dans un empilement HC et les atomes de surface ou amorphe, respectivement. Les cercles violets résument l'historique des mécanismes de déformation : 1. Cisaillement du ligament par glissements successifs d'un unique plan 2. Striction du ligament par glissement de plusieurs plans, dans plusieurs systèmes de glissement et 3. Striction-vibration. Les déformations données sur cette figure sont propres à ce ligament.

ce mécanisme particulier dans la section IV.5.2. Il est également observé dans les travaux de simulation atomistique de Sun et al. [112] sans être expliqué.

Nous avons également identifié des ligaments dont la déformation se fait uniquement par glissement localisé puis par striction-vibration (figure IV.16). Une analyse des dislocations effectuée dans le ligament de la figure IV.16 confirme le résultat visuel que les dislocations parfaites dissociées (en partielles de Shockley) sont propagées au milieu du ligament (figure IV.17). Pendant la déformation plastique du ligament il y a toujours au moins quatre ou cinq dislocations stockées ou se propageant dans le plan de glissement (figure IV.17).

Enfin, nous avons identifié des ligaments dont la déformation plastique se fait presque uniquement par striction-vibration (figure IV.18). Presque tous les ligaments de la mousse B1 sont déformés de la sorte. Cette figure montre que dans un premier temps, deux ou trois dislocations sont nucléées et propagées

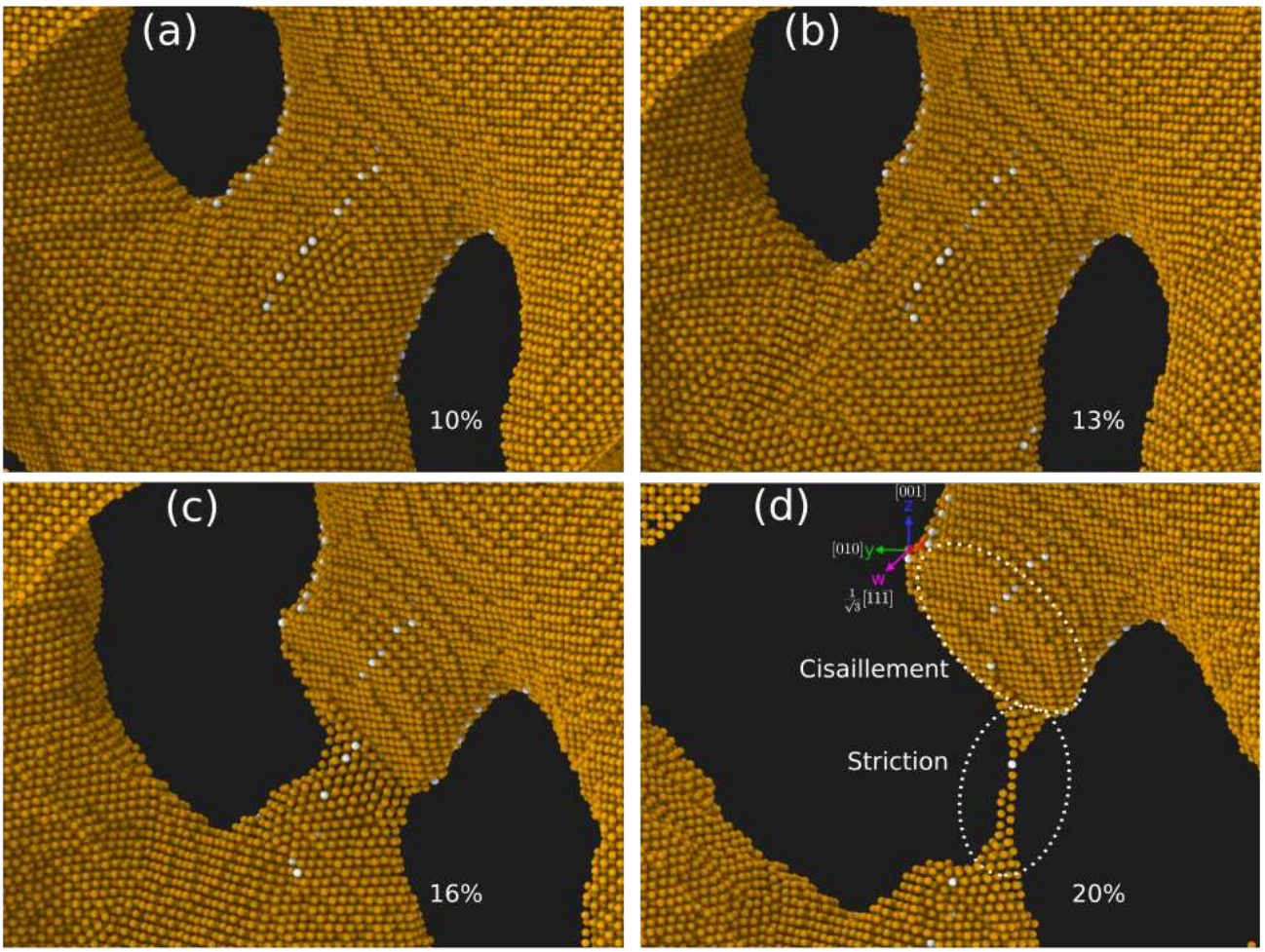


Figure. IV.16 – Mécanismes de déformation d'un ligament typique de la mousse A2. Les déformations données sur cette figure sont propres à ce ligament.

dans le ligament et aux jonctions. Cela a pour effet d'amincir et de réorienter légèrement le ligament (figure IV.18(a-c)). Puis le ligament est déformé par striction-vibration après peu de déformation, ce qui facilite l'orientation du ligament et son amincissement. L'orientation des ligaments au cours de la déformation est analysée en page 100.

Pour conclure sur les mécanismes de déformation des ligaments, nous avons vu que tous les ligaments sont déformés soit par la séquence *glissement localisé* → *striction délocalisée puis striction-vibration*, soit par la séquence *glissement localisé* → *striction-vibration*, soit par *striction-vibration*. Nous pensons que ces mécanismes dépendent fortement du diamètre et de la longueur des ligaments individuels. En effet, même si nous n'avons pas pu effectuer d'analyses quantitatives, les figures que nous avons montrées illustrent bien l'impression que nous avons après avoir analysé l'ensemble des ligaments rompus. Pour les ligaments longs et épais (figure IV.15), la probabilité d'activer plusieurs plans de glissements est élevée. Ainsi, le glissement localisé est souvent suivi de glissements dans d'autres plans. Pour les ligaments de diamètres intermédiaires (figure IV.16), l'avalanche de dislocations responsable du premier glissement localisé est suffisante pour réduire le diamètre local du ligament jusqu'à initier la striction-vibration. Enfin, pour les

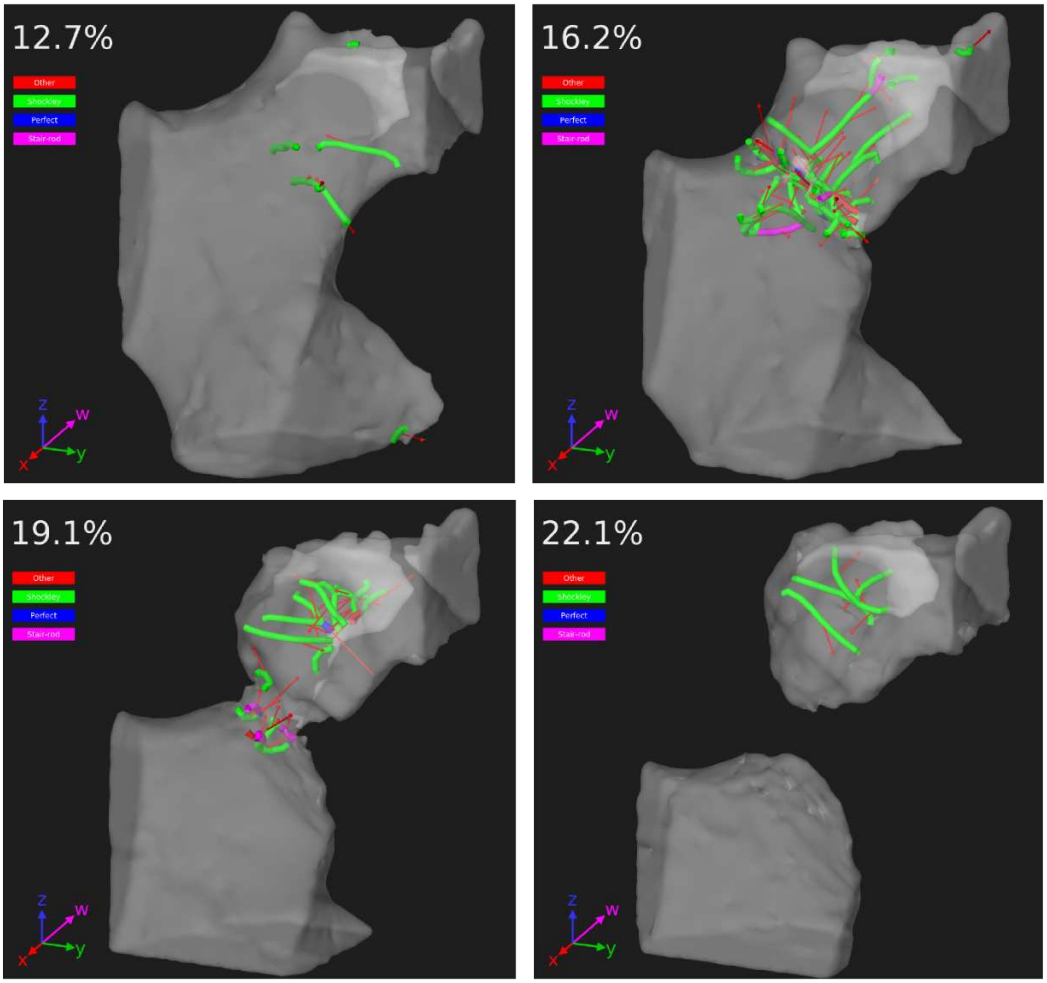


Figure. IV.17 – Activité des dislocations dans un ligament de la mousse A2. Le ligament est représenté par un meshage semi-transparent de la surface. Les dislocations partielles de Shockley, parfaites et stair-rod sont représentées en vert, rouge et rose, respectivement. Les flèches rouges sont colinéaires avec les vecteurs de Burgers de chaque dislocation. L'axe de traction est vertical.

plus petits diamètres, typiquement inférieurs à ≈ 3 nm (figure IV.18), les quelques glissements de plans perturbent rapidement la stablité cristalline des ligaments, d'où la striction-vibration. C'est pourquoi dans la mousse A1 (D_m élevé et faible ρ - donc ligaments longs d'après le critère de percolation mentionné dans le chapitre 3 -) il nous semble retrouver le mécanisme en trois étapes plus souvent que dans les autres mousses, et dans la mousse B1 (faible D_m et ρ élevé) nous n'observons presque que des ligaments qui se déforment par striction-vibration.

Dislocations Tous les systèmes contiennent initialement quelques dislocations (partielles de Shockley et parfois dislocations stair-rod) qui sont nucléées pendant la relaxation des structures. Pendant la déformation, les dislocations (essentiellement des parfaites dissociées en partielles de Shockley) sont le plus souvent nucléées au niveau des endroits fins des ligaments, c'est à dire en leur milieu. Plusieurs études expérimentales [65, 113] et en simulation [111] montrent que les dislocations sont effectivement

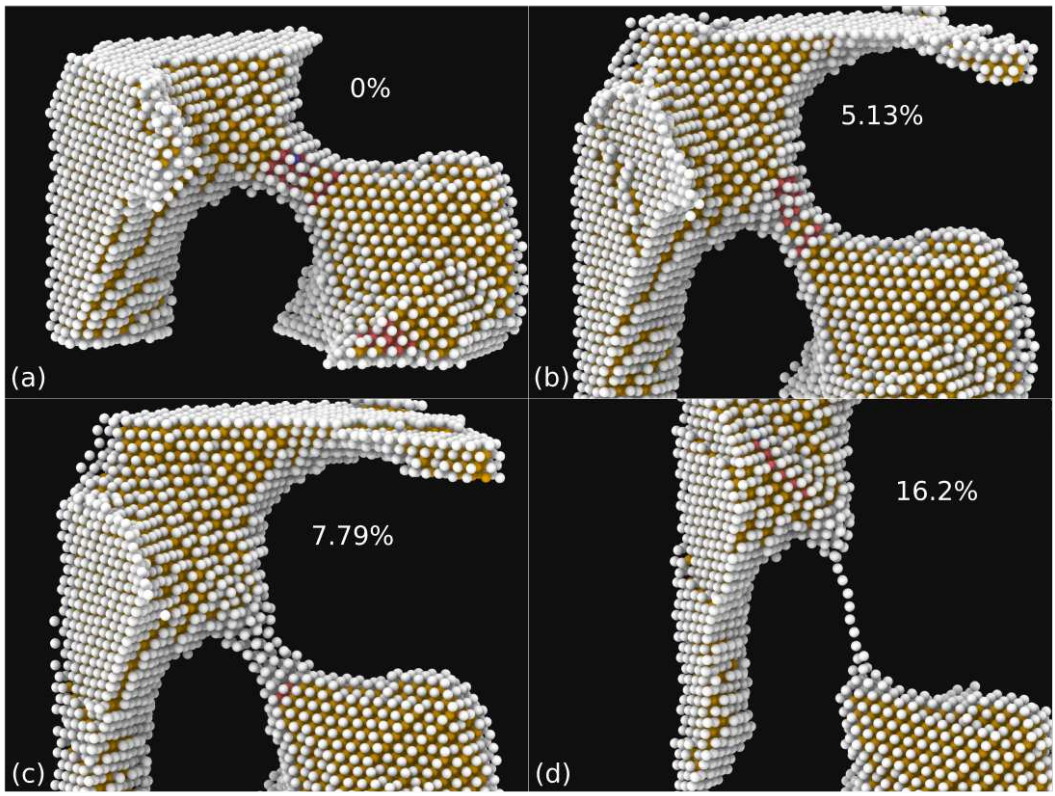


Figure. IV.18 – Mécanismes de déformation d'un ligament typique de la mousse B1. Les atomes jaune, rouge et blanc sont les atomes d'or dans un empilement CFC, les atomes dans un empilement HC et les atomes de surface ou amorphe, respectivement. Nous avons volontairement réduit le rayon de la représentation des atomes pour visualiser les empilements HC. Les déformations données sur cette figure sont propres à ce ligament.

nucléées et propagées au milieu des ligaments. Balk et al. [65] expliquent que les noeuds (plus épais que les ligaments, par définition) concentrent les contraintes au niveau des ligaments ce qui favorise la nucléation de dislocations. Sun et al. [112] montrent que les premières dislocations sont préférentiellement nucléées à la frontière noeuds-ligaments alors qu'à plus haute déformation, elles le sont au milieu des ligaments. Les systèmes de glissements des Shockley (parfaites dissociées et partielles) et des parfaites sont de types <112> {111} et <110>{111}, respectivement, ce qui correspond aux dislocations habituellement observées lors de la déformation d'un matériau CFC comme l'or.

Pour toutes les mousses A et B nous avons tracé l'évolution de la densité volumique de dislocations en fonction de la déformation nominale (figure IV.19). Le volume pris en compte est celui de la phase de matière.

Il est difficile d'établir des conclusions générales sur l'influence des propriétés structurales (ρ et D_m) sur l'évolution de la densité de dislocations au cours de la déformation. En revanche, cette figure montre plusieurs résultats intéressants. Premièrement, on constate qu'à la fracture des mousses (à la fin de chaque courbe) les densités de dislocations sont non nulles, ce qui indique une activité plastique en dehors du plan de la fracture. Ceci est particulièrement vrai pour la mousse B1 pour laquelle D_m est ≈ 2 fois plus petit que les autres mousses. Cela confirme l'idée que le diamètre a une grande influence sur l'activité plastique des ligaments. Encore une fois, la gamme de diamètres utilisés est trop petite pour décrire une tendance

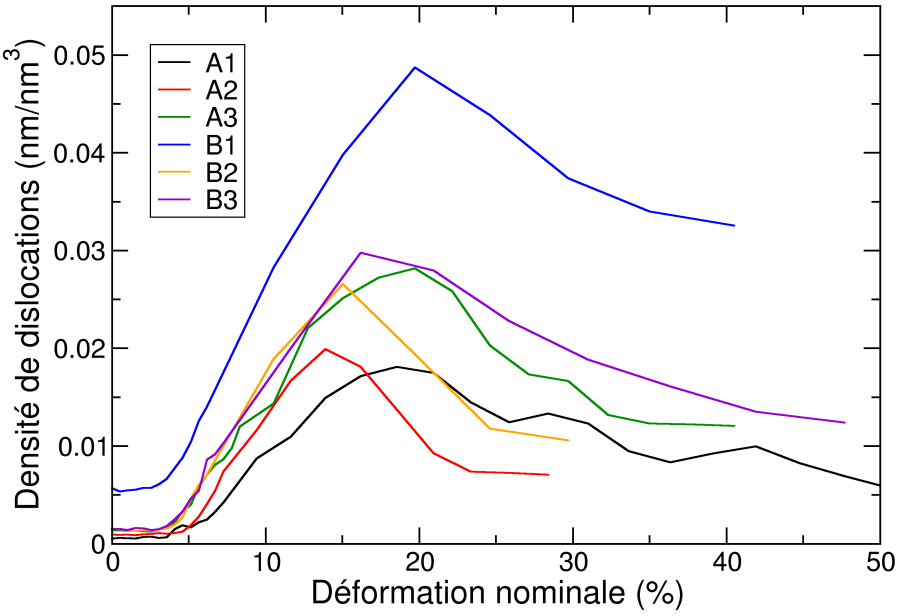


Figure. IV.19 – Densité de dislocations en fonction de la déformation nominale. La densité est calculée comme étant la longueur de ligne totale de toutes les dislocations divisée par V_{Au}. Celui-ci est approximé par le nombre d'atomes dans la boite multiplié par le volume atomique moyen $(4.07^3/4)$ Å^3.

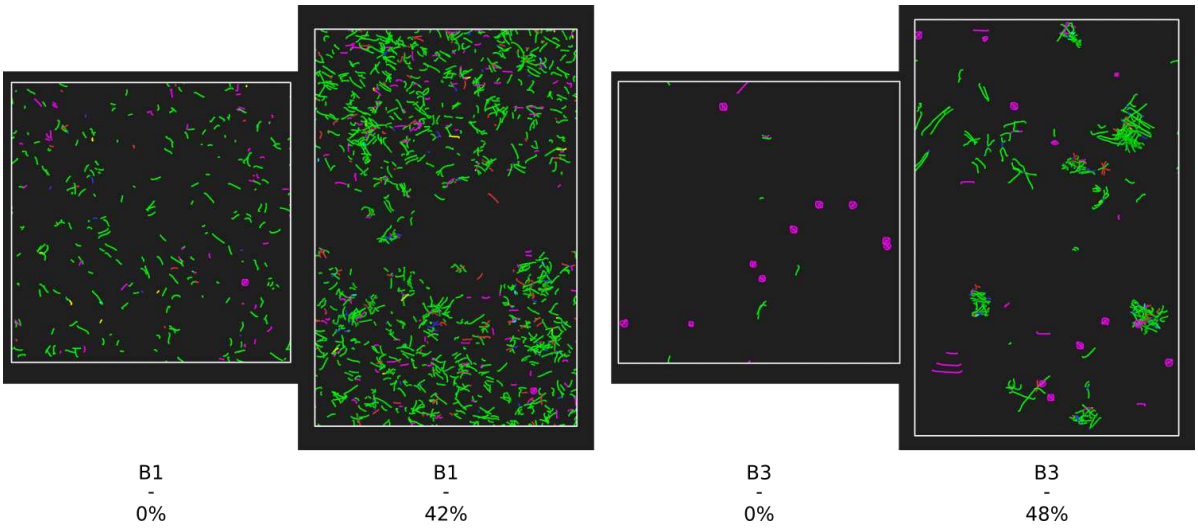


Figure. IV.20 – Visualisation des lignes de dislocations des mousses B1 (à gauche) et B3 (à droite) avant et après la fracture. Les dislocations partielles de Shockley, les parfaites, les stair-rod, les Hirth, les Franck et les glissements non identifiés sont représentées en vert, bleu foncé, rose, jaune, bleu ciel et blanc, respectivement.

précise. En complément, pour illustrer la différence d'activité plastique dans les mousses B1 et B3 nous

avons représenté sur la figure IV.20 les lignes de dislocations présentes dans ces mousses dans leurs états initiaux et fracturés. Deuxièmement, on remarque que les maxima de densité de dislocations sont compris entre $\approx$ 14 et 20 % de déformation globale alors que les maxima de contrainte (page 79) sont compris entre $\approx$ 5 et 10 % de déformation globale. Pour détailler le scénario probable expliquant ce résultat, prenons l'exemple de la mousse A2, même s'il est appliquable à quasiment toutes les autres mousses. Sur la courbe contrainte-déformation (figure IV.2, page 79) on voit qu'après la déformation à la contrainte maximale il y a deux pentes différentes. La première, entre $\epsilon \approx 7.5$ (maximum de contrainte) et $\epsilon \approx 12.5$ % (maximum de densité de dislocations) est plus faible que celle entre $\epsilon \approx 12.5$ et $\epsilon \approx 20$ %. Nous attribuons la première partie de la chute de contrainte au fait que les ligaments sont suffisamment déformés pour être dans la phase de striction-vibration. En effet, pendant cette phase, la vibration importante déstabilise les ligaments et facilite la nucléation des dislocations. De plus, au vu des trajectoires désordonnées des atomes pendant cette phase, nous pensons que chaque dislocation augmente la température locale, favorisant des mécanismes thermiquement activés comme la diffusion des atomes en surface. Dans le même temps, d'autres ligaments continuent à être déformés par nucléation et propagation de dislocations de façon classique ce qui continue d'augmenter la densité de dislocations. Pour $\epsilon = 12.5$ %, nous attribuons la chute plus rapide de σ à la rupture successive des ligaments. Cela est mis en évidence en page 104. La densité de dislocations diminue après ce niveau de déformation puisqu'il y a de moins en moins de ligaments déformés plastiquement (puisque ceux qui se déformaient plastiquement sont désormais rompus).

Enfin, nous avons reporté dans le tableau IV.1 le détail du nombre de dislocations de chaque type calculées par Ovito au niveau du pic de densité pour tous les systèmes. Les proportions de dislocations de chaque type est en bon accord avec les travaux de simulation de Ruestes et al. [71] qui montrent qu'en nanoindentation à $\epsilon = 40$ % les Shockley et les stair-rod comptent pour 75 % et 5 % de la longueur de ligne totale, respectivement. Dou et al. [87] montrent expérimentalement que la plupart des dislocations nucléées sont des partielles de Shockley.

	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Parfaites	84 (12 %)	42 (7 %)	104 (9 %)	108 (5 %)	55 (7 %)	95 (8 %)
Shockley	519 (71 %)	433 (74 %)	847 (73 %)	1704 (78 %)	614 (74 %)	838 (70 %)
Stair-rod	47 (6 %)	69 (12 %)	117 (10 %)	164 (8 %)	110 (13 %)	132 (11 %)
Hirth	6 (1 %)	5 (1 %)	13 (1 %)	34 (2 %)	6 (1 %)	17 (1 %)
Franck	4 (1 %)	6 (1 %)	8 (1 %)	15 (1 %)	4 (1 %)	13 (1 %)
Inconnues	66 (9 %)	33 (6 %)	72 (6 %)	158 (7 %)	43 (5 %)	113 (9 %)
Total	726	588	1161	2185	832	1208

Tableau IV.1 – Dénombrement de chaque type de dislocation au pic de densité de la figure IV.19 des mousses A et B.

Localisation de la fracture Comme observé expérimentalement [65, 84], la fracture en traction de toutes les mousses que nous avons testées au cours de cette thèse est localisée dans un plan (figure IV.21). Nous nous sommes interessés à comprendre les mécanismes à l'origine de la localisation en nous posant deux questions : pourquoi la déformation se localise-t-elle dans un plan ? Peut-on prédire où la fracture va se localiser ? Pour répondre à ces questions, nous avons tracé la distribution de matière (figure IV.22(a)) et

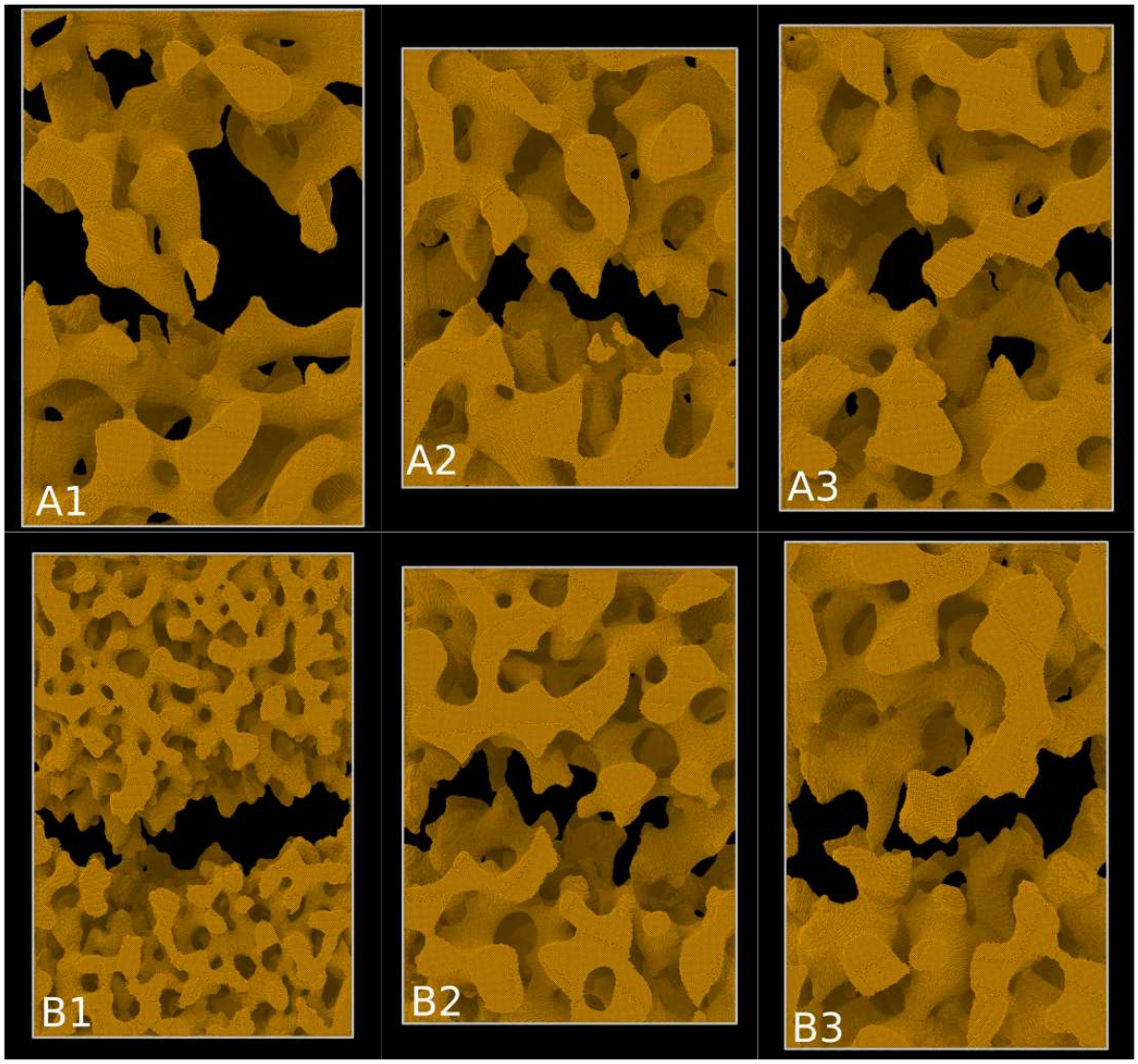


Figure. IV.21 – Visualisation des mousses A et B à la fracture. Tous les systèmes ont été translatés de sorte à ce que le plan de fracture soit au milieu de la boite.

la contrainte locale moyenne (figure IV.22(b)) dans des tranches parallèles aux plans (x,y) en fonction de la position dans la boite de simulation suivant la direction de traction $\hat{z}$ à plusieurs états de déformation de la mousse A2. La figure IV.22(a) permet dans un premier temps de bien montrer la localisation de la fracture. En effet, on voit qu'au cours de la déformation, la quantité d'atomes dénombrés diminue fortement autour de z $\approx$ 40-50 nm. Nous analyserons plus en détail cette figure après avoir examiné la figure IV.22(b), qui permet d'apporter des arguments nouveaux sur l'origine de la localisation de la fracture.

Sur cette dernière, on voit que la contrainte est approximativement homogène suivant $\hat{z}$ jusqu'à environ 12 % de déformation. Comme mentionné précédemment et développé dans les paragraphes suivants, ce niveau de déformation correspond au début de la rupture des ligaments. On constate qu'il y a des

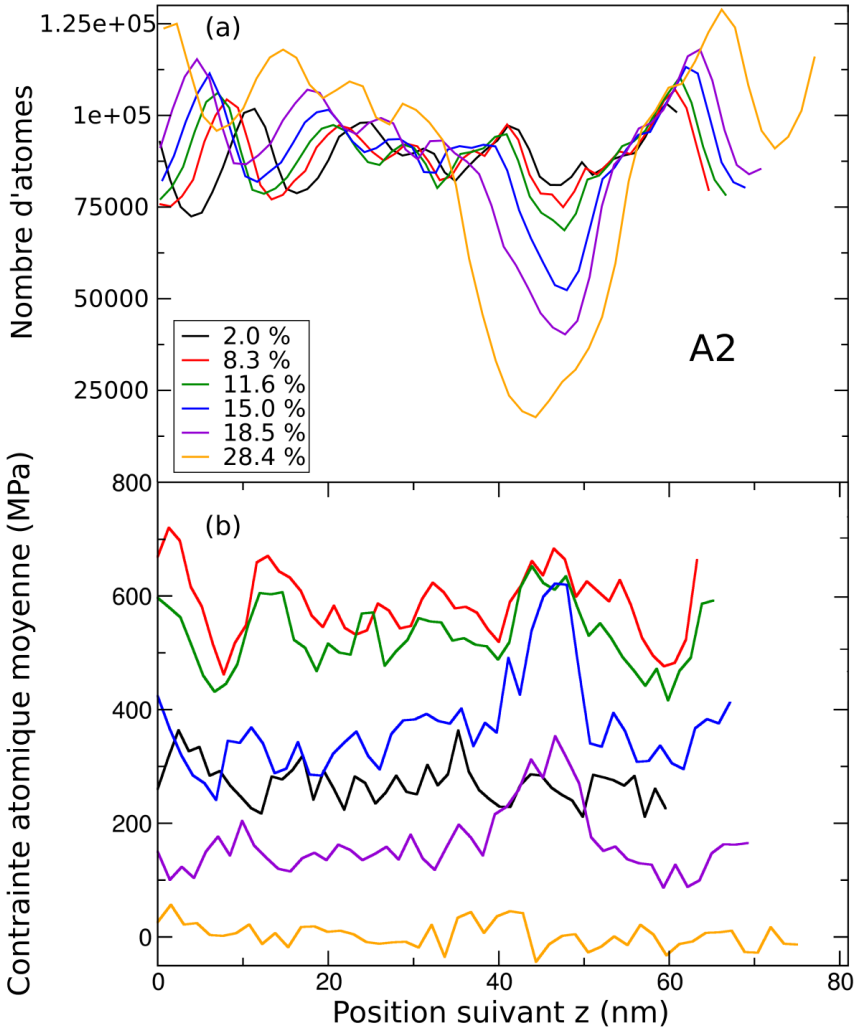


Figure. IV.22 – (a) Répartition de la matière et (b) évolution de la contrainte locale suivant l'axe de traction $\hat{z}$ à différents états de déformation de la mousse A2.

inhomogénéités locales mais le niveau moyen est centré sur 600 MPa (notons que les valeurs de contraintes sont données à titre indicatif et ne sont pas exactes puisqu'elles sont calculées en prenant un volume atomique constant égal à $4.07^3/4$ Å^3 malgré la présence de nombreux atomes de surface). Entre 12 et 15 %, la moitié des ligaments rompent (cf section *Influence du diamètre des ligaments sur la déformation à leur rupture* ci-après). Ce constat permet d'expliquer l'apparition du pic à z $\approx$ 47 nm sur la figure IV.22(b) après 12 %. En effet, alors que tous les ligaments sont en moyenne tous autant contraints les uns que les autres, lorsque le premier ligament casse, il libère la contrainte qu'il exerçait sur les ligaments voisins dans la direction $\hat{z}$. Ainsi, la contrainte globale diminue un peu dans les plans orthogonaux à $\hat{z}$ adjacents au plan contenant le ligament rompu. En revanche, la contrainte dans le plan du ligament rompu reste constante puisque les ligaments voisins coplanaires sont toujours en train de se déformer plastiquement donc à la contrainte d'écoulement des ligaments individuels. Par conséquent, il est désormais plus favorable de nucléer des évènements plastiques dans ce plan plutôt que dans les autres puisque la contrainte y est

localement plus élevée. Ainsi, de plus en plus de ligaments vont casser dans ce plan, accentuer les effets de localisation et provoquer une réaction en chaine. Pour illustrer ces propos, la figure IV.23 montre l'effet de la rupture des ligaments dans le plan de fracture sur un ligament dans un plan en dehors de la fracture. Nous avons choisi un ligament de la mousse B1 car c'est dans ce système que le phénomène est le plus marqué, au moins visuellement. Entre 0 et $\approx$ 7 % (figures IV.23(a-b)), beaucoup de ligaments ont été déformés plastiquement. Le ligament d'intérêt (cercle violet) s'éloigne des zones contourées en noir, proches de la fracture. Entre 7 et 26.5 % (figures IV.23(b-c)), la déformation plastique s'est intensifiée et a engendrée la striction (plus précisément : glissement localisé + striction-vibration) du ligament d'intérêt. Pendant ce temps, plusieurs ligaments ont rompu, ce qui a localisé la plasticité et la fracture. A mesure qu'on augmente la déformation (figures IV.23(c-d)), la localisation de la plasticité et de la fracture induit l'arrêt de la déformation dans les plans externes à la fracture et permet aux ligaments (par exemple celui encerclé en violet) de retrouver une morphologie d'équilibre (contrainte quasi-nulle), puisqu'ils ne sont plus retenus par les ligaments qui exerçaient une tension sur eux avant de rompre. Ce phénomène est une illustration visuelle de la diminution de la contrainte dans les plans externes à la fracture pendant la fracture.

Afin de répondre à la deuxième question que nous nous posons qui est de savoir si on peut prédire la position du plan de fracture, on peut se référer à la distribution de quantité de matière en fonction de la position dans la boite suivant $\hat{z}$ et en fonction de la déformation appliquée (figure IV.22(a)). On voit qu'il existe des inhomogénéités locales dans la répartition de quantité de matière au début de la déformation. A mesure que celle-ci augmente, on voit une zone de déplétion qui s'intensifie au niveau du pic de contrainte que nous venons de décrire. Dans les zones de déplétion il y a par définition moins de ligaments. Ceux-ci sont donc moins nombreux à se répartir la charge, donc la contrainte locale est plus élevée. Cela est en bonne adéquation avec la courbe de la figure IV.22(b). En effet, les creux de la quantité de matière correspondent aux pics de contrainte. La contrainte étant plus élevée, la plasticité y est nécessairement favorisée, menant progressivement à la fracture, où le nombre d'atomes dénombré tend vers 0. A ce stade nous ne pouvons pas savoir si le seul argument de quantité de matière est suffisant pour prédire la localisation de la fracture. En effet, si c'est le cas, la fracture devrait se localiser au niveau du plus grand creux de matière. Or, la comparaison des figures IV.22(a) et (b) montre ce n'est pas le cas. Cela dit, pour explorer finement l'influence de la quantité de matière locale sur la localisation de la fracture, il faudrait étudier la distribution de matière en trois dimensions, et non seulement suivant l'axe de traction. En effet, il se peut que la zone en volume la plus poreuse initialement ne soit pas située au niveau du minimum de quantité de matière moyenne dans des tranches orthogonales à $\hat{z}$.

Même si la distribution de matière est probablement un critère important pour déterminer la position de la fracture, nous pensons que l'orientation locale des ligaments peut contribuer à faciliter ou non la plasticité, ainsi à localiser la fracture. Par exemple, Sun et al. [112] montrent que les ligaments perpendiculaires à l'axe de traction ne sont presque pas déformés plastiquement. Dans notre cas, nous n'avons pas vu de corrélation particulière entre la déformation des ligaments et leur orientation initiale. Cette absence de corrélation a été constatée lors des analyses qui ont mené aux résultats de la section *Influence du diamètre des ligaments sur leur déformation à la rupture* (page 103). Cependant, il serait intéressant par la suite de faire une étude plus approfondie en améliorant la méthode de détermination de l'orientation des ligaments individuels et en faisant une caractérisation plus fine des mécanismes de déformation des ligaments individuels (déformation individuelle jusqu'à la rupture, vitesse de déformation individuelle, nature-nombre-localisation des dislocations...), au cas par cas. Aussi, il serait intéressant de quantifier localement l'influence de l'épaisseur, la courbure et l'état de surface sur la position de la fracture.

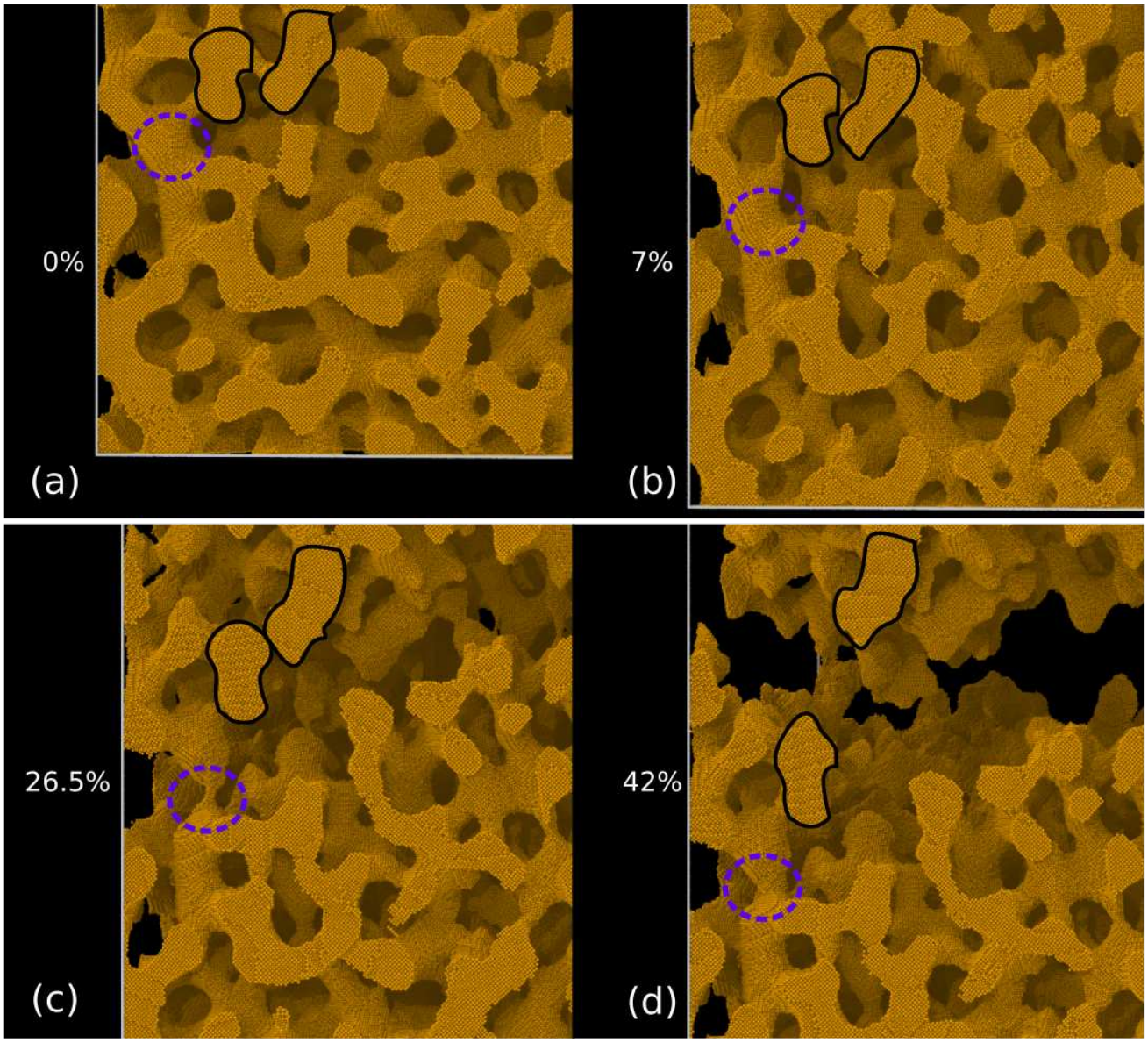


Figure. IV.23 – Zooms sur une partie de la mousse B1 illustrant la relaxation des contraintes dans les plans en dehors du plan de fracture. Les figures a,b et c montrent un ligament (cercle violet) qui se déforme plastiquement. La figure d montre que la rupture des ligaments dans le plan de la fracture lui permet de retrouver une forme plus stable. Les contours noirs sont des repères visuels. Le décalage des bords de la boite de simulation ne vient pas d'une erreur d'alignement des figures mais de l'effet Poisson.

Orientation des ligaments Une analyse permettant de caractériser un des mécanismes de déformation des ligaments consiste à tracer l'angle moyen que font ceux-ci avec $\hat{z}$ en fonction de la déformation. Pour calculer cet angle nous avons dupliqué une fois la boite suivant $\hat{z}$ puis nous avons appliqué la méthode de squelettisation. Ayant accès aux coordonnées des points extrêmes de chaque segment du squelette, nous avons pu calculer l'angle que fait chaque segment avec l'axe $\hat{z}$. Par souci de simplicité, nous avons placé tous les angles dans l'intervalle [0°-90°]. Ceux-ci sont ensuite moyennés et montrés sur la figure IV.24 en

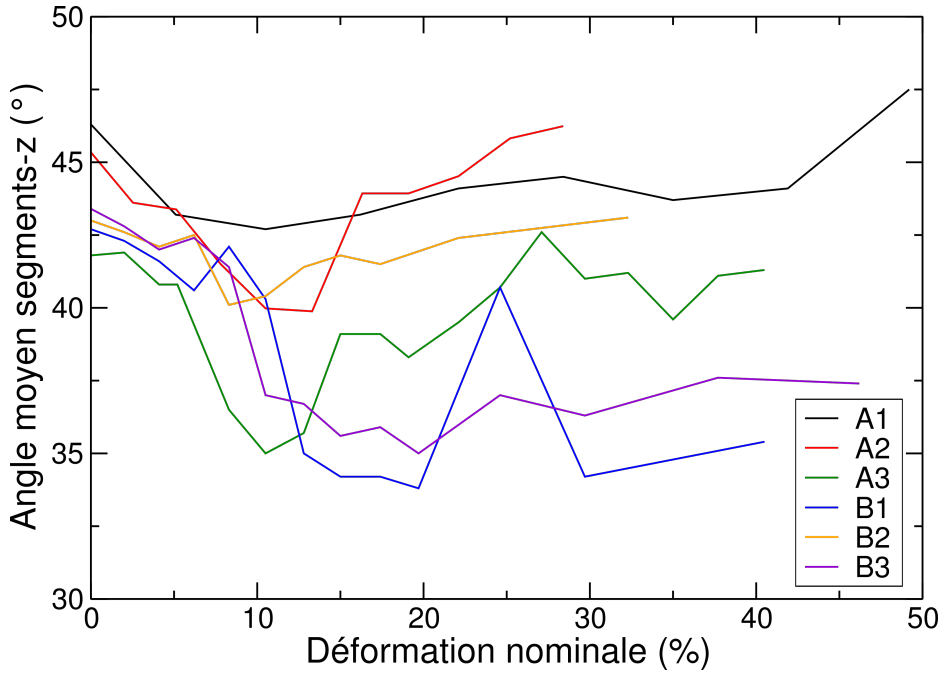


Figure. IV.24 – Evolution de l'orientation moyenne des ligaments par rapport à l'axe de traction $\hat{z}$ en fonction de la déformation nominale pour les mousses A et B.

fonction de la déformation. Une orientation moyenne de 0°, 45° et 90° correspond à une distribution de ligaments parfaitement alignés avec l'axe $\hat{z}$, aléatoire et parfaitement perpendiculaire à $\hat{z}$, respectivement. Une analyse visuelle de la déformation des ligaments montre que les ligaments proches et dans le plan de la fracture s'orientent de façon importante suivant $\hat{z}$ alors que les ligaments en dehors du plan de la fracture sont peu voire pas du tout alignés suivant $\hat{z}$ au cours de la déformation. La moyenne des orientations prend en compte également les ligaments en dehors du plan de la fracture. C'est pourquoi la variation montrée sur la figure IV.24 est faible. Néanmoins, on voit qu'au cours de la traction, les ligaments s'orientent suivant $\hat{z}$ jusqu'à la rupture des premiers ligaments ($\epsilon \approx 12.5$ % pour reprendre l'exemple A2). Après ce niveau de déformation, la tendance générale est une augmentation de l'angle entre les segments et $\hat{z}$. Cette augmentation, au premier abord surprenante est expliquée et schématisée sur la figure IV.25. En effet, on voit que dans un premier temps le ligament s'oriente dans l'axe de traction (figure IV.25(a-b)). A mesure que le ligament se déforme, on voit qu'il peut être représenté par trois parties distinctes dont deux zones associées aux noeuds qui conservent leur orientation pendant la déformation puisqu'il n'y a pas de plasticité, et la zone du milieu associée au ligament qui se déforme plastiquement via glissement et striction qui s'oriente presque parfaitement ($\theta = 0°$) avec l'axe de traction (figure IV.25(c)). Enfin, lorsque le ligament rompt, il ne reste plus que les deux zones nodales (figure IV.25(d)) ce qui fait varier brutalement l'orientation locale vers l'orientation initiale. Ce mécanisme est vérifié pour la totalité ou presque des ligaments qui rompent en traction pour tous les systèmes. Notons tout de même que le désalignement moyen post-rupture des ligaments est plus marqué sur certaines mousses que sur d'autres d'après la figure IV.24. Il est judicieux de rappeler ici que la méthode de squelettisation peine à décrire de façon fiable les ligaments individuels ce qui provoque des fluctuations importantes. Ces résultats sont tout de même pertinents et originaux puisqu'à notre connaissance il n'existe pas encore d'études ayant analysé l'orientation des ligaments de l'or nanoporeux.

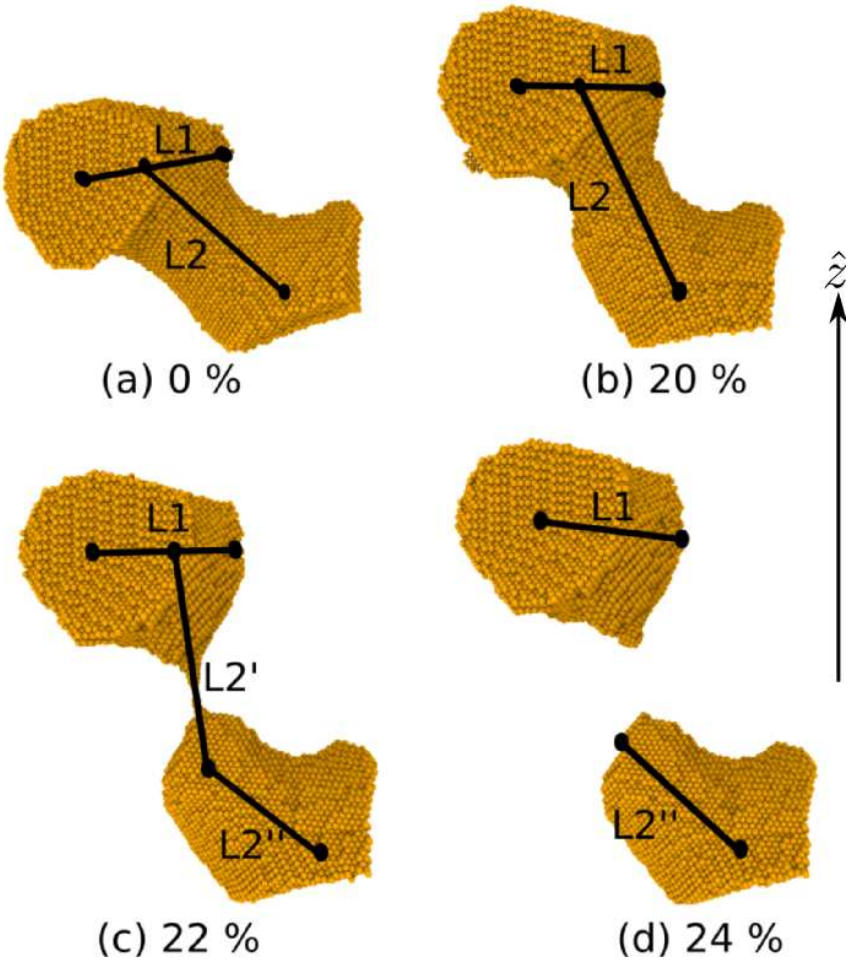


Figure. IV.25 – Visualisation de l'orientation d'un ligament de la mousse A2 à différents états de déformation au cours de la traction.

Influence du diamètre des ligaments sur la déformation à leur rupture Afin de faire un lien supplémentaire entre les propriétés locales des ligaments et les propriétés structurales globales, nous avons identifié chaque ligament responsable de la fracture du matériau et relevé son diamètre initial ainsi que la déformation globale à laquelle il rompt. Ces caractérisations sont difficiles à faire au vu de la complexité des structures. Nous avons néanmoins eu le temps de le faire pour les mousses A. Après ces analyses, nous avons sérieusement envisagé de prendre rendez-vous chez un ophtalmologiste. Il serait également intéressant de faire ces analyses pour les mousses B par la suite, puisqu'elles ont précisémment été générées pour étudier l'effet du diamètre des ligaments. Pour déterminer chaque point nous procédons comme suit : avec l'outil d'analyse Ovito nous ouvrons dans un premier temps l'état le plus déformé (totalement fracturé). Puis nous observons soigneusement l'évolution du système dans le sens antichronologique de la déformation. Dès lors que nous constatons la mise en contact de deux zones des deux moitiés séparées, nous relevons le niveau de déformation globale et nous marquons le ligament pour ne pas le compter deux fois. Puisque nous avons imposé d'écrire les configurations atomiques tous les 0.5 % pendant les simulations, nous estimons l'incertitude de la déformation à la rupture à 0.5 %. Nous répétons la procédure à chaque fois qu'il y a contact entre les deux moitiés. Lorsque nous arrivons

à l'état non déformé de la mousse, nous relevons le diamètre des ligaments marqués. Pour ce faire nous calculons la distance entre deux atomes "diamétralement" opposés au milieu du ligament. Une difficulté dans l'estimation du diamètre est que les ligaments ne sont pas cylindriques et l'épaisseur peut varier fortement suivant la direction qu'on choisit. Les dimensions du ligament le plus asymétrique que nous avons observé varient d'un facteur ≈ 2. En général le facteur est plutôt compris entre 1 et 1.3. Nous définissons alors le diamètre comme étant la moyenne de la plus petite et la plus grande épaisseur.

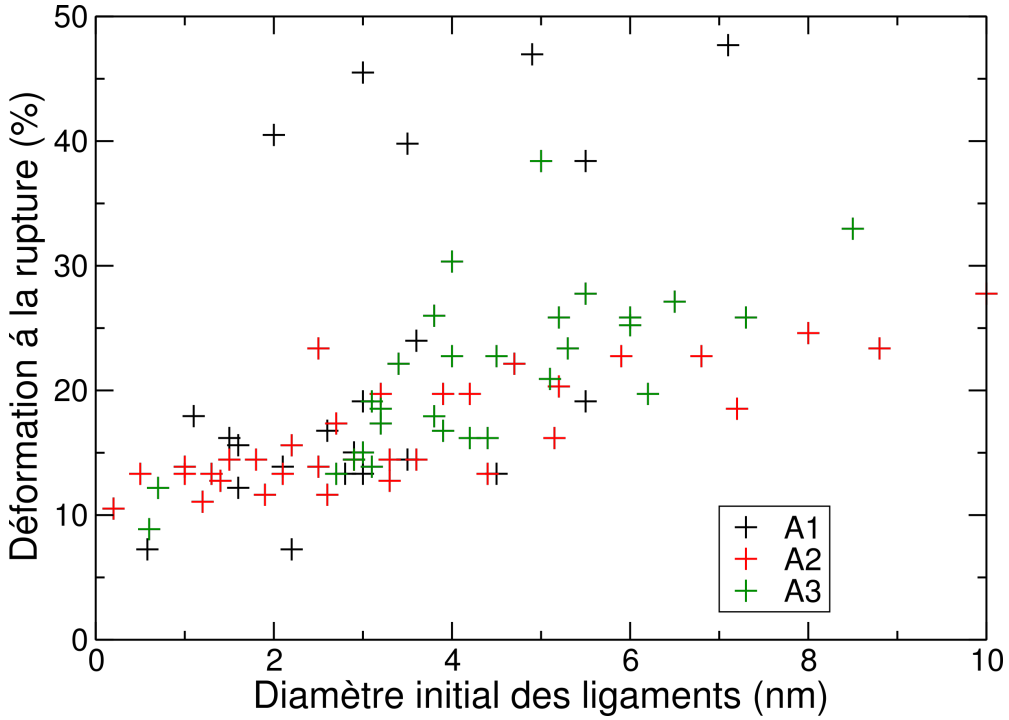


Figure. IV.26 – Relation entre le diamètre initial des ligaments des mousses A et la déformation globale à laquelle ils cassent.

Sur la figure IV.26 on voit que le diamètre des ligaments a une grande influence sur la déformation à laquelle ils rompent. Ce résultat est assez intuitif. En effet, plus le ligament est épais, plus il faut d'évènements plastiques pour le rompre. Cela indique qu'il existe probablement une corrélation forte entre la fragilité du matériau et sa distribution de diamètres. En effet, on peut s'attendre à ce que plus la distribution soit fine (faible écart-type), plus la mousse soit fragile puisque tous les ligaments casseraient en même temps. Cette interprétation va dans le sens des travaux de Badwe et al. [78] qui développent un modèle prenant en compte différents effets de taille (distribution de diamètres et taille de l'échantillon) pour expliquer la fragilité de l'Au-NP en traction. Par ailleurs, nous avons du mal à expliquer pourquoi les six points de la mousse A1 compris entre $\epsilon = 40$ % et $\epsilon = 50$ % sont si hauts. Il s'agit peut être d'un simple effet de taille de la boite de simulation, qui en limitant le nombre de ligaments limite aussi la statistique associée à ce nuage de points. Mais l'explication peut aussi être de nature physique. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné, en diminuant la densité, les ligaments s'allongent. Ceux-ci étant plus longs, il est plus probable de délocaliser la plasticité et donc d'augmenter la ductilité des ligaments individuels. Autrement dit, il est possible que les mousses de faible densité soient globalement plus ductiles que les mousses de grande densité (à D_m et taille de l'échantillon constants). Toutefois les courbes des mousses A2 et A3 ont l'air, au contraire, presque superposées.

IV.4.3.2 Compression

En compression, les mécanismes de déformation sont plus variés qu'en traction. Nous commencerons donc par décrire certains mécanismes qui semblent être récurrents, sans interprétation arrêtée sur l'influence des paramètres structuraux comme D_m ou ρ. Nous montrerons également d'autres mécanismes identifiés plusieurs fois mais moins fréquents. Une analyse des dislocations sera présentée ainsi qu'une discussion sur l'orientation des ligaments. Enfin, nous présenterons nos interprétations sur la transition écoulement-densification qui est commune à toutes les mousses.

Déformation des ligaments La déformation des ligaments se fait par glissement de plans à la fois au niveau des ligaments et dans les noeuds. Sans analyse quantitative nous avons l'impression que la plupart des dislocations sont, au début de la déformation, nucléées au niveau des jonctions des ligaments et des noeuds. Dans la littérature on trouve des études montrant que les dislocations sont nucléées au niveau des ligaments (simulation, compression) [71], au niveau des noeuds (expérimental, indentation) [87] et à la fois au niveau des noeuds et des ligaments (simulation, compression) [60]. A des déformations importantes, l'interaction entre les ligaments est plus complexe et les dislocations sont nucléées un peu partout.

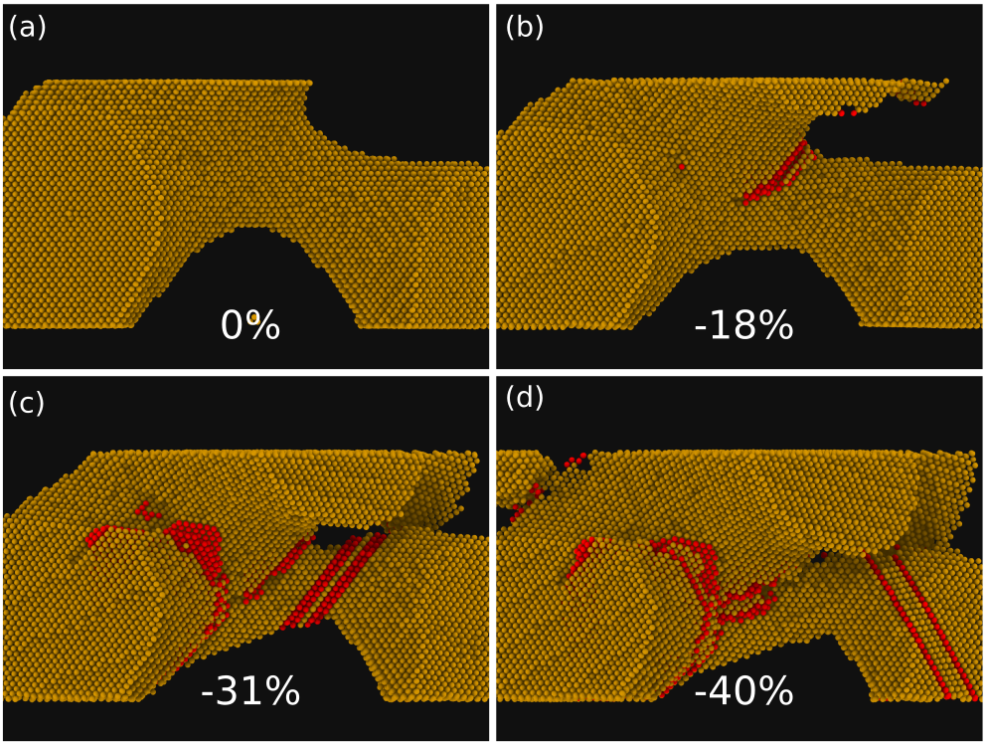


Figure. IV.27 – (a-d) Déformation d'un ligament de la mousse A1 en compression (axe vertical à la figure). Les atomes de surface ont été enlevés pour mieux voir les défauts d'empilement. Les atomes d'or en empilement CFC et les atomes d'or en empilement HC sont en jaune et rouge, respectivement.

Un exemple typique de la déformation des ligaments est illustré sur la figure IV.27. Entre 0 et -18 % (figures IV.27(a-b)), le ligament montré subit une force venant du ligament supérieur. Cela a pour conséquence de faire glisser un plan au niveau de la jonction à gauche du ligament. A mesure que la déformation augmente (figures IV.27(b-c)), plusieurs plans glissent au niveau de cette même jonction,

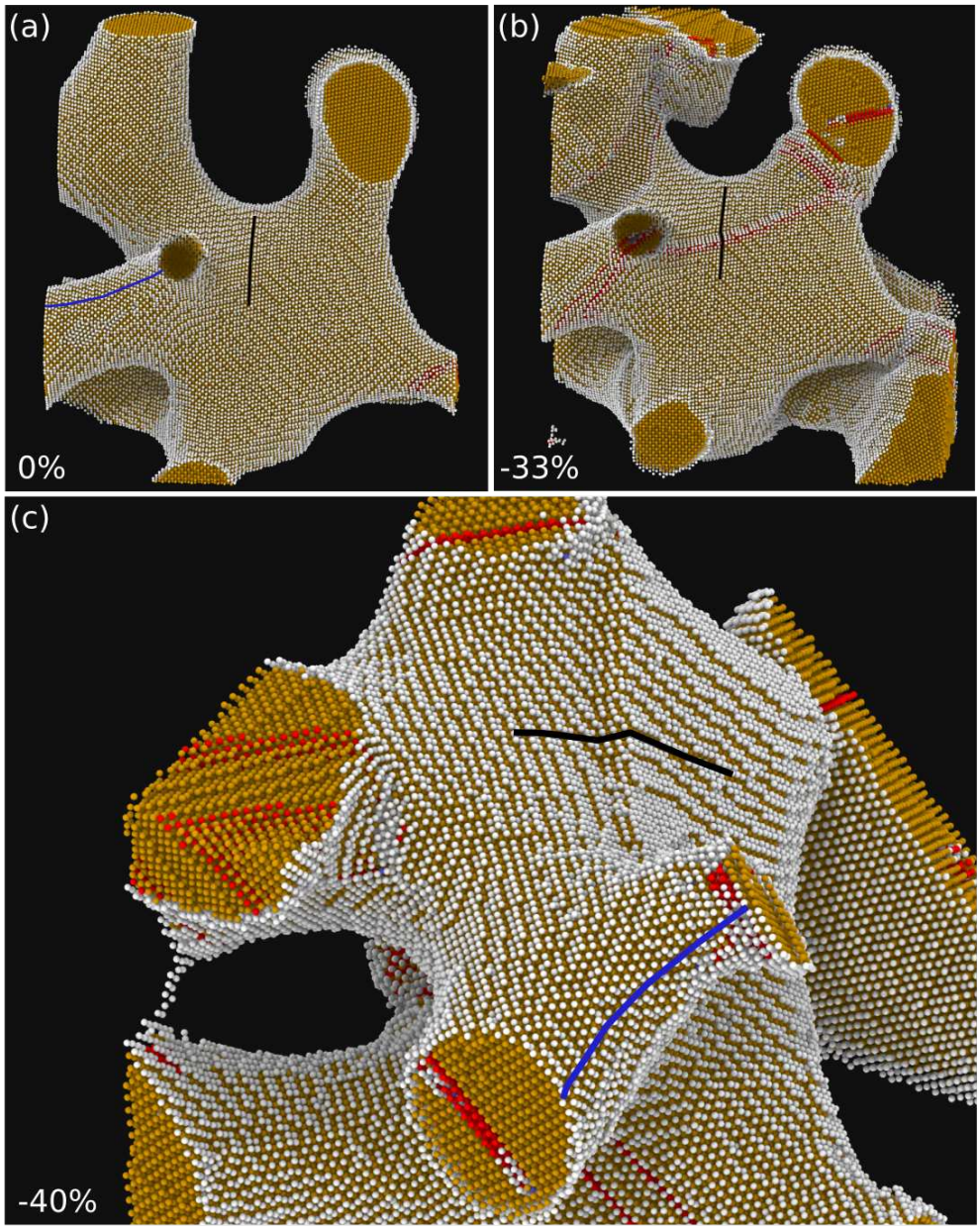


Figure. IV.28 – (a) Partie de la mousse A1 à l'état initial. (b) Défauts d'empilement créés par la compression. (c) Visualisation de la même partie de A1 sous un autre angle pour mieux voir la marche en fin de compression. Les atomes d'or en empilement CFC, ceux en empilement HC et les atomes "de surface" sont représentés en jaune, rouge et blanc, respectivement. Les lignes bleues et noires ont été placées pour se répérer dans l'espace. La ligne noire suit le contour de la marche créée par maclage.

au milieu du ligament et au niveau de la jonction à droite. Cela a pour conséquence de réorienter le ligament perpendiculairement à l'axe de compression (et même au delà). Nous discutons de l'orientation des ligaments dans le paragraphe *Orientation des ligaments* page 110. Puis, entre -31 % et -40 % (figures IV.27(c-d)), le ligament en question et son voisin du dessus fusionnent. Nous associons ce mécanisme à la transition écoulement-densification détaillée dans le paragraphe *Transition écoulement-densification*

à la page 111.

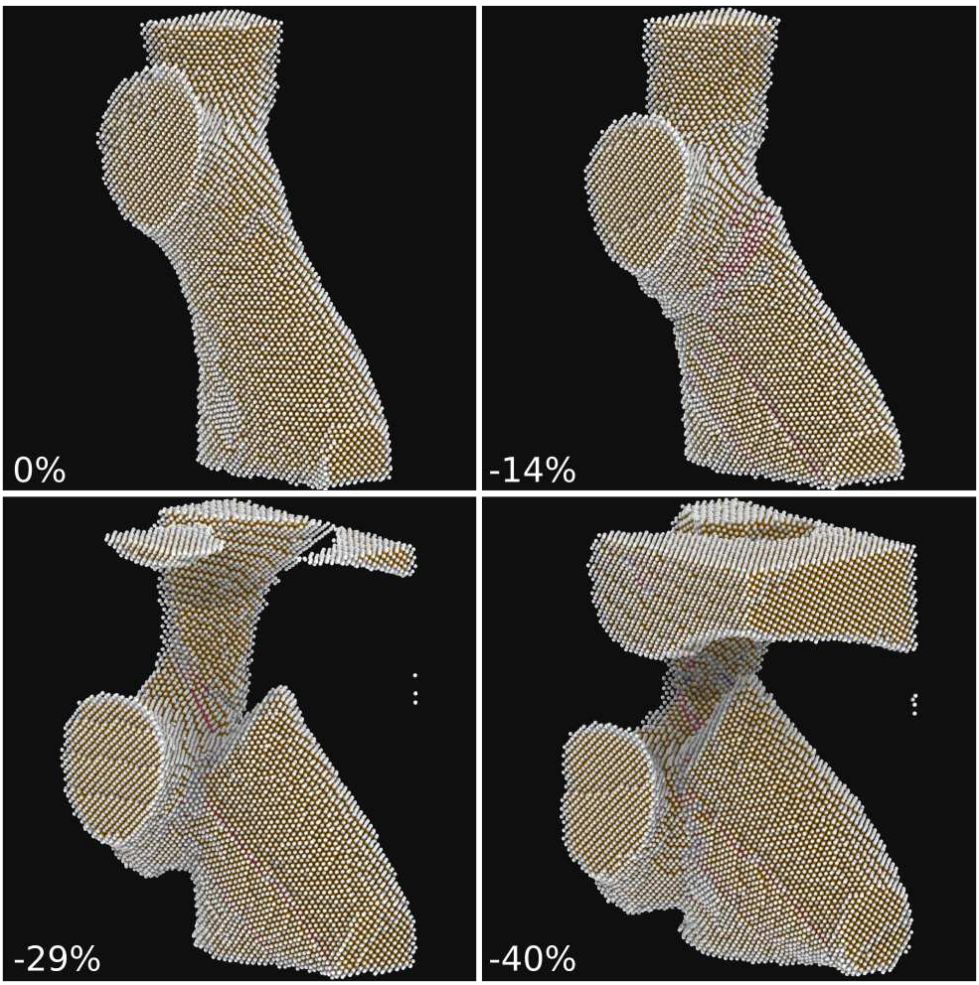


Figure. IV.29 – Déformation d'un ligament de la mousse A1. Les atomes en empilement CFC, HC et "autres" sont représentés en jaune, rouge et blanc, respectivement.

Un autre exemple typique de déformation est montré sur la figure IV.28. Sur cette figure, on voit le glissement d'un plan au travers de plusieurs ligaments et noeuds. Trois ou quatre glissements ont lieu entre 0 et -40 % menant à la formation d'une macle. Le maclage est également un mécanisme de déformation récurrent, à la fois au niveau des noeuds et des ligaments. Il est intéressant de noter que la zone que nous avons isolée n'est que peu déformée alors que ε est égal à -40 %. Sun et al. [58] montre également la propagation de dislocations partielles de Shockley au sein des noeuds, où celles-ci peuvent interagir.

Nous avons également observé des mécanismes moins fréquents mais caractéristiques. Par exemple, nous avons analysé le comportement du même ligament montré en figure IV.15. Ce ligament est déformé par nucléation et propagation de dislocations dans un plan unique au niveau de la jonction supérieure (figure IV.29). Ce mécanisme est initié pour plusieurs autres ligaments et dans les autres mousses mais est souvent arrêté après un certain niveau de déformation par son environnement local ou suivi par d'autres mécanismes de déformation avant le cisaillement complet.

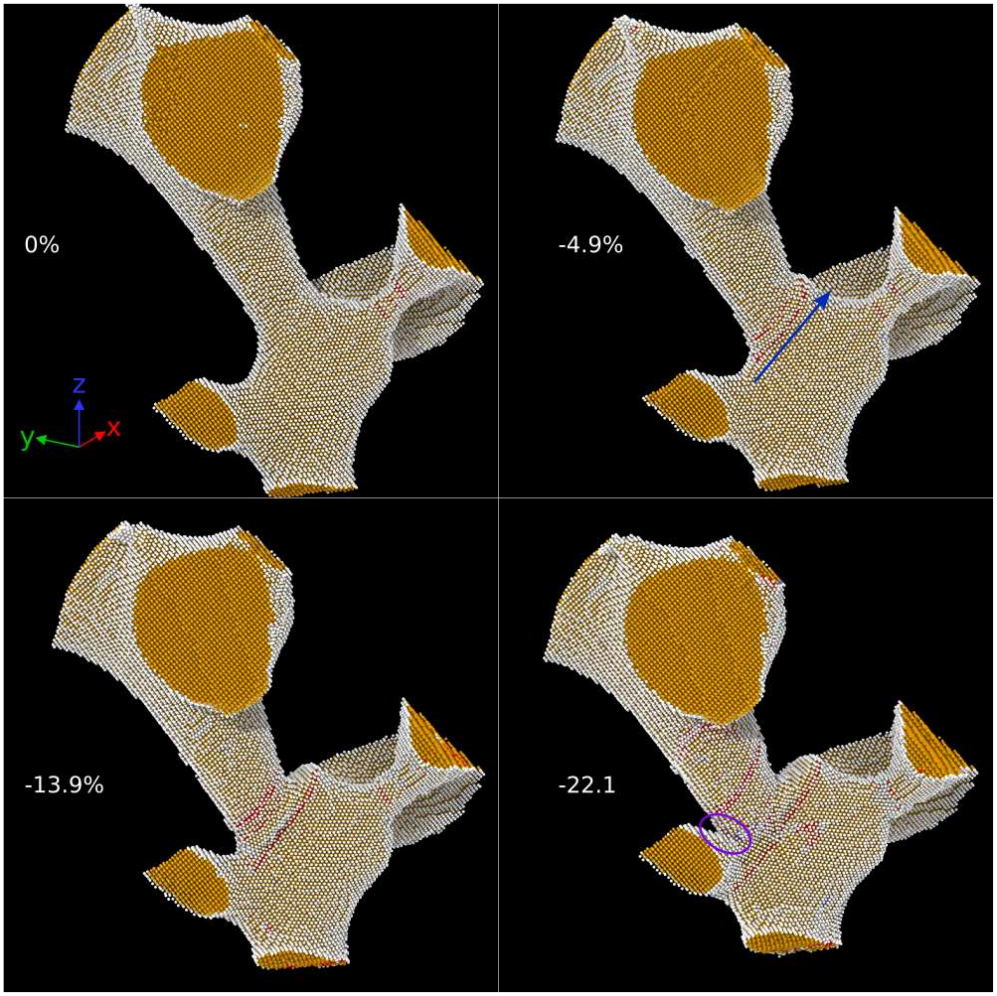


Figure. IV.30 – Glissement d'un ligament sur un noeud. Les flèches bleues indiquent la direction de propagation des dislocations. Le cercle violet indique le point de contact entre le ligament se déformant et le ligament voisin.

Un deuxième exemple de glissement localisé dans un plan est montré sur la figure IV.30. Sur cette figure on voit un long ligament de la mousse A2 dont la forme et l'orientation rappelle le ligament de la mousse A1 montré sur la figure précédente (IV.29). Les mécanismes de plasticité sont similaires dans le sens où presque un seul système de glissement est activé au niveau de la jonction inférieure. Le glissement s'effectue par propagation de partielles de Shockley (glissements simples et maclage) et parfaites dissociées. La différence avec le cas précédent est que l'extrémité du plan atomique qui a glissé n'est pas "dans le vide" comme pour le ligament précédent mais glisse le long du noeud qui est convexe. Pour le ligament précédent, le ligament glisse aussi le long du noeud mais celui-ci est concave ce qui provoque un décrochement. Après un certain niveau de déformation, le ligament prend appui sur le ligament voisin ce qui active le glissement des plans dans la jonction supérieure. Nous ne montrons pas le reste de la déformation de ce ligament puisqu'elle ne présente pas de particularité. Au vu du rapport d'aspect de ce ligament, nous nous attendions à ce qu'il flambe mais ce n'est pas le cas. De plus amples investigations sont nécessaires par la suite pour s'assurer de l'absence totale de flambage dans nos systèmes et l'expliquer. Par exemple, on pourrait analyser plus finement les liens entre la courbure des ligaments et

leurs mécanismes de déformation. En effet, on peut faire une vague analogie avec l'architecture du musée Guggenheim de Bilbao ou avec les cheminées de refroidissement des centrales nucléaires, dont la surface hyperboloïdale est calculée comme étant la plus stable par les ingénieurs et mathématiciens. Notons que dans la littérature aucune étude expérimentale ou en simulation ne fait état, à notre connaissance, de flambage des ligaments lors de la compression ou l'indentation de l'or nanoporeux.

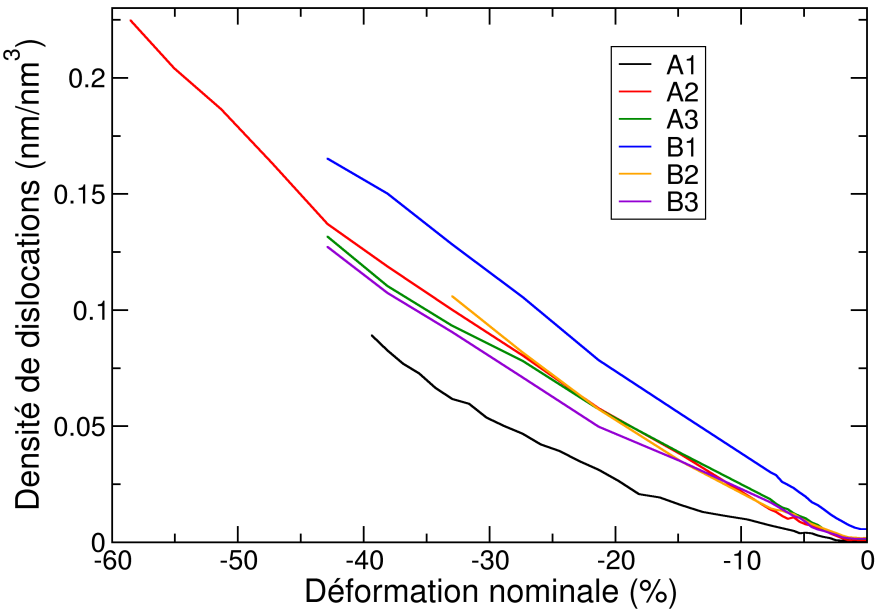


Figure. IV.31 – Densité de dislocations en fonction de la déformation pour les mousses A et B. La densité est calculée comme étant la longueur de ligne totale de tous les types de dislocations divisée par le volume de la phase d'or. Celui-ci est approximé par le nombre d'atomes dans la boite multiplié par le volume atomique moyen ($4.07^3/4$).

Dislocations Pour avoir dans un premier temps une vue d'ensemble de l'activité des dislocations, nous avons tracé la densité volumique de dislocations en fonction de la déformation en compression pour les six mousses A et B (figure IV.31). On retrouve que la densité de dislocations dans la mousse A1 est la plus faible et celle de la mousse B1 est la plus élevée. Cela montre que la structure a plus d'influence que le mode de déformation (traction/compression) sur l'activité des dislocations. La corrélation avec les courbes contrainte-déformation n'est pas aussi évidente que pour la traction (page 81). En effet, en traction nous avons réussi à mettre en relation les variations des courbes contrainte-déformation, des densités de dislocations et les mécanismes de déformation. En compression, la densité de dislocations semble varier de façon uniforme alors que les courbes contrainte-déformation présentent un changement de courbure. Cela laisse penser que l'interaction entre les dislocations est un facteur important de durcissement.

Nous n'avons pas quantifié aussi précisémment qu'en traction le nombre de dislocations de chaque type dans la structure mais une analyse sur quelques structures ne semble pas indiquer de différence majeure. En effet, les dislocations observées sont principalement des partielles de Shockley, ou des parfaites

dissociées qui glissent dans des plans {111}. Nous voyons également une quantité non négligeable de dislocations stair-rod, connues pour contribuer au durcissement des matériaux [114]. En effet ces dislocations sont sessiles et constituent un obstacle pour la propagation des dislocations. Ceci est en bon accord avec les travaux de Ruestes et al. [71] qui montrent que leurs structures d'or nanoporeux contiennent des stair-rod. Ils obtiennent également que des verrous de Lomer-Cottrell comptent pour 5 % de la longueur de ligne totale des dislocations. Le verrou de Lomer-Cottrell étant une interaction particulière entre une stair-rod et deux Shockley [8], l'outil d'analyse de dislocations que nous utilisons ne permet pas de les identifier. Ainsi, un travail important d'analyse à l'oeil nu ou de programmation est nécessaire pour quantifier la proportion de verrous de Lomer-Cottrell.

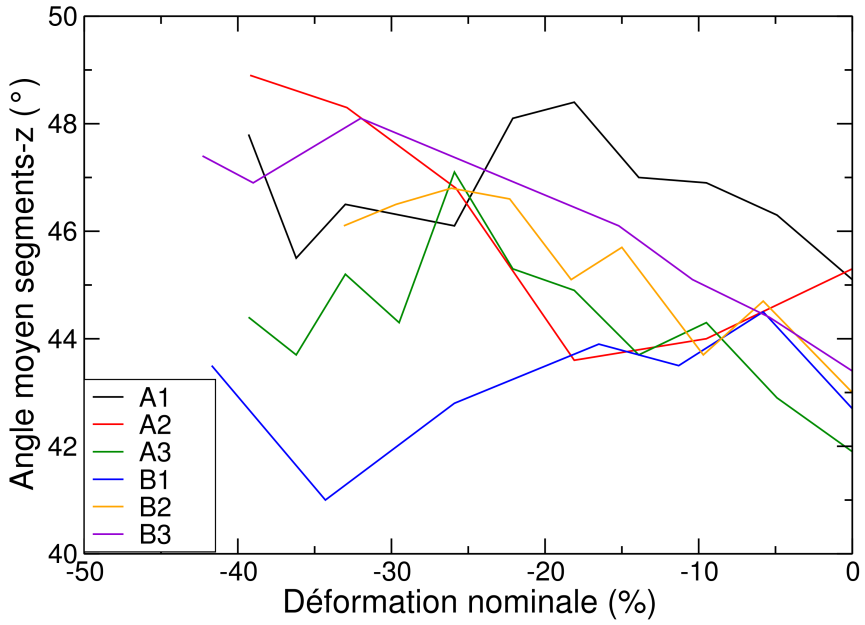


Figure. IV.32 – Evolution de l'orientation moyenne des ligaments (segments) en fonction de la déformation en compression, pour les mousses A et B.

Orientation des ligaments Pour investiguer l'orientation des ligaments au cours de la déformation, nous avons appliqué la méthode décrite pour la traction aux systèmes d'Au-NP en compression. Les résultats sont montrés sur la figure IV.32. Hormis pour la mousse B1, la tendance générale est une augmentation de l'angle moyen des ligaments par rapport à l'axe de compression. Cela est cohérent avec les analyses que nous avons faites des mécanismes de déformation dans le paragraphe précédent. Le comportement particulier de la courbe B1 peut être expliqué par les arguments qui suivent. Nous avons vu qu'après un certain niveau de déformation, les ligaments interagissent entre eux et fusionnent (nous détaillons ce point dans le paragraphe suivant *Transition écoulement-densification*). Les ligaments de la mousse B1, étant séparés par de petit pores, fusionnent assez tôt pendant la déformation. Dès lors que les ligaments fusionnent, le concept de ligament perd peu à peu son sens. Cela, combiné au fait que les courbes contiennent des fluctuations importantes pose des questions sur la signification de cette courbe.

Enfin, la légère décroissance de l'orientation moyenne pour la mousse A2 dans les 20 premiers % de déformation est surprenante. Elle est peut-être associée aux mécanismes que nous avons décrit sur les figures IV.29 et IV.30. Notons également que les variations d'orientation sont plus faibles en compression ($\approx 3°$) qu'en traction ($\approx 10°$).

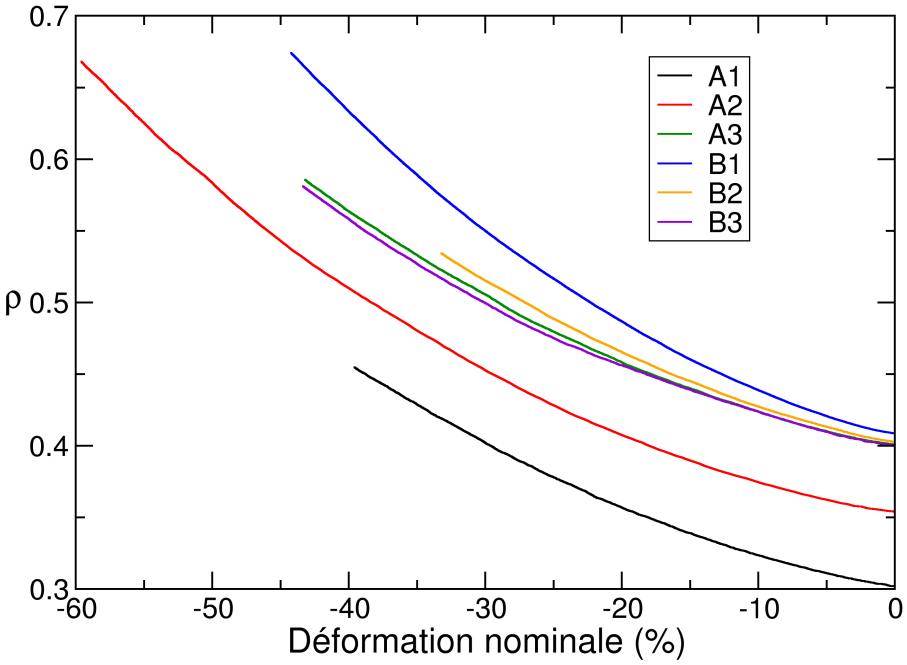


Figure. IV.33 – Evolution de la densité relative des mousses A et B en fonction de la déformation.

Transition écoulement-densification La transition entre écoulement et densification est difficilement perceptible sur nos courbes contrainte-déformation (page 81). Nous pensons que la déformation correspondant à la transition est identifée quand la courbure (dérivée seconde) de la courbe $\sigma - \epsilon$ change de signe. En effet, ce changement de signe indique un changement dans la nature du durcissement, qui s'accélère. Ce durcissement accéléré peut être expliqué par deux approches. Une première approche consiste à considérer qu'en appliquant une déformation en compression, la mousse se densifie. Or il est admis que la résistance mécanique est reliée à la densité. On s'attend donc à voir une corrélation entre la contrainte et la densité au cours de la déformation. Pour vérifier cela, nous avons tracé la densité relative en fonction de la déformation (figure IV.33). L'évolution de la densité pendant la compression est tout à fait en accord avec l'étude par simulations de Ruestes et al. [71]. Cependant, nous nous attendions à voir une discontinuité dans les variations de la densité au niveau de la déformation de transition. Cet aspect est probablement plus complexe et nécessite de plus amples investigations. En particulier, il faudrait analyser l'évolution de la densité suivant les trois directions de l'espace et établir une corrélation avec l'effet Poisson, lui-même non trivial dans ce contexte.

La deuxième approche est semblable à ce que proposent Gibson et Ashby dans leur ouvrage sur les

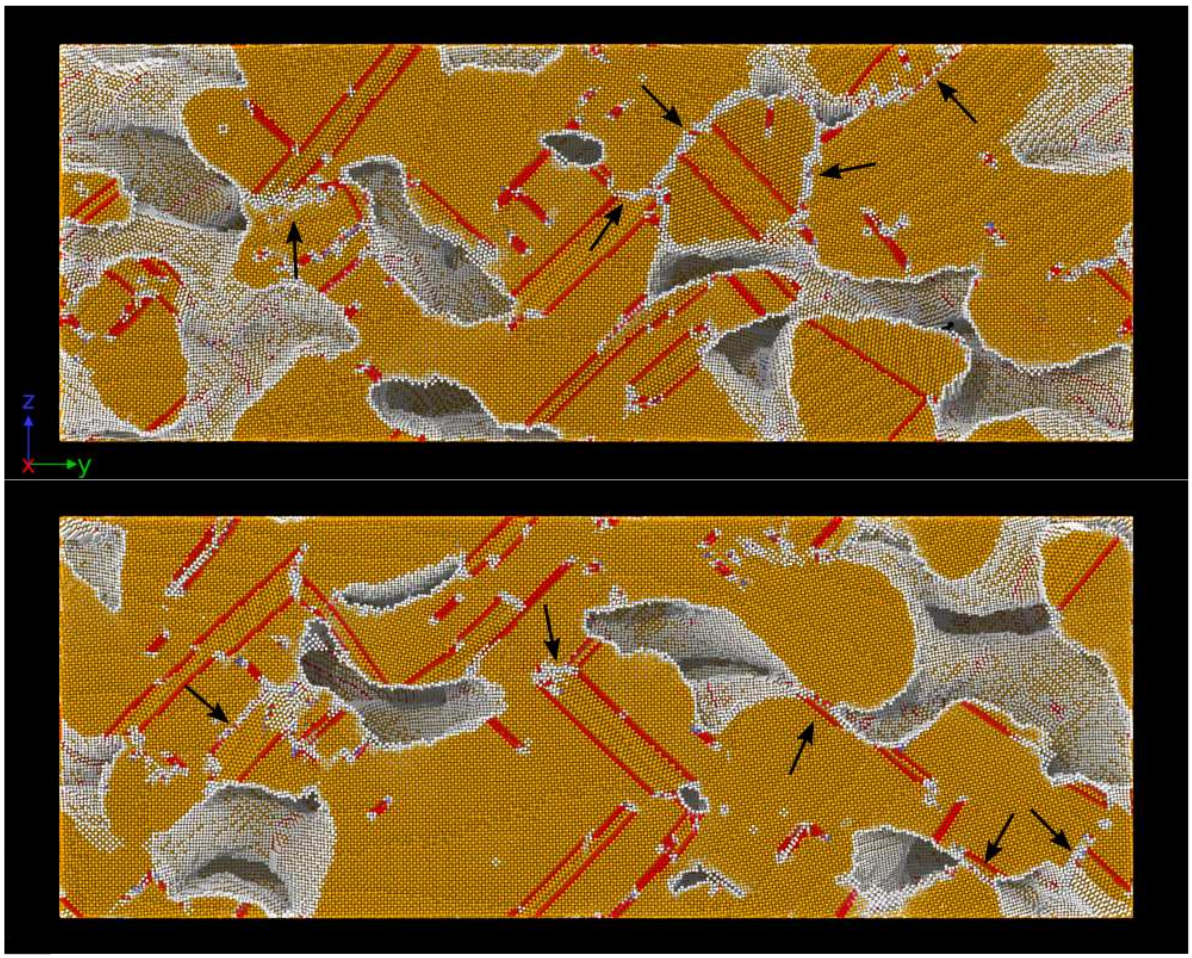


Figure. IV.34 – Deux coupes de la mousse A2 à -59 % de déformation après une relaxation en température et une minimisation d'énergie. Les flèches noires pointent les joints de grains.

matériaux cellulaires [85]. Ceux-ci proposent qu'avant la transition, les ligaments sont déformés de sorte à combler les porosités via différents mécanismes plastiques. Dès lors que les pores se sont effondrés, les ligaments s'opposent les uns aux autres ce qui augmente drastiquement la contrainte à appliquer pour poursuivre la déformation. Les auteurs ont réalisé leurs travaux théoriques sur des cas modèles de matériaux cellulaires macroscopiques à pores ouverts et évoquent des mécanismes que nous ne voyons pas dans nos structures, comme le flambage des ligaments pendant le régime d'écoulement. Cependant nous constatons effectivement qu'il y a deux phases : une phase d'effondrement des pores puis une phase d'interaction inter-ligaments. Notons quand même que ces deux régimes ne sont pas parfaitement séparés. En effet, dès lors qu'un pore est effondré, il est plus facile de poursuivre la déformation par effondrement du pore voisin, plutôt qu'en nucléant des évènements plastiques à la jonction nouvelle des deux ligaments. Il est difficile de quantifier la déformation à la transition entre les deux mécanismes donc de vérifier si elle correspond au changement de courbure des courbes contrainte-déformation. Cependant, ces résultats sont plutôt en bon accord avec les mécanismes prédits et décrits par Gibson et Ashby.

Pour illustrer ces propos, nous proposons une vue globale des structures A2 et B1 en compression, après l'effondrement de plusieurs pores. La mousse A2 est un bon exemple de ce qui se passe pour la

plupart des mousses (figure IV.34). La structure montrée est à -59 % de déformation après une relaxation à 300 K pendant 620 ps en laissant libres les trois directions principales (NPT) de sorte à atteindre une pression interne quasi nulle. Puis une minimisation d'énergie (gradient conjugué) de 1000 pas a été effectuée. Notons que cette relaxation n'a eu presque aucun effet sur les dimensions de la boite de simulation, indiquant l'irréversibilité marquée de la déformation et l'interaction probablement forte des dislocations au sein de la matière. Sur cette figure on distingue des zones où les ligaments ont fusionné pour former une phase parfaitement CFC mais également d'autres zones où la mise en contact des ligaments a créé des joints de grains. La désorientation cristallographique des ligaments qui se sont joints peut provenir du maclage qui est important en compression. Toutes les autres mousses sauf B1 présentent des mécanismes similaires. La structure de la mousse B1 en compression est plus atypique dans le sens où l'on ne voit presque pas de joints de grains comme le montre la figure IV.35. Sur cette figure nous avons contouré l'intersection de certains ligaments avec la boite de simulation (à gauche) et la région "percolée" CFC qui résulte de la fusion de ces ligaments au cours de la déformation. Notons bien que lorsque l'on parle de région CFC, nous ne parlons que des zones de contact des ligaments. Il est évident que des défauts d'empilement (rouge) sont créés au cours de la déformation au sein de la matière. L'absence de joints de grains est probablement expliquée par le petit diamètre des pores et la densité élevée. En effet, moins d'évènements plastiques sont nécessaires pour les faire s'effondrer, en comparaison aux autres structures étudiées. Or, ce sont les évènements plastiques qui sont responsables de la réorientation des ligaments. Ce mécanisme est en bon accord avec une étude expérimentale qui montre qu'en compactant l'Au-NP on peut obtenir de l'or massif nanocristallin dont la taille des grains est inférieure à 50 nm [115].

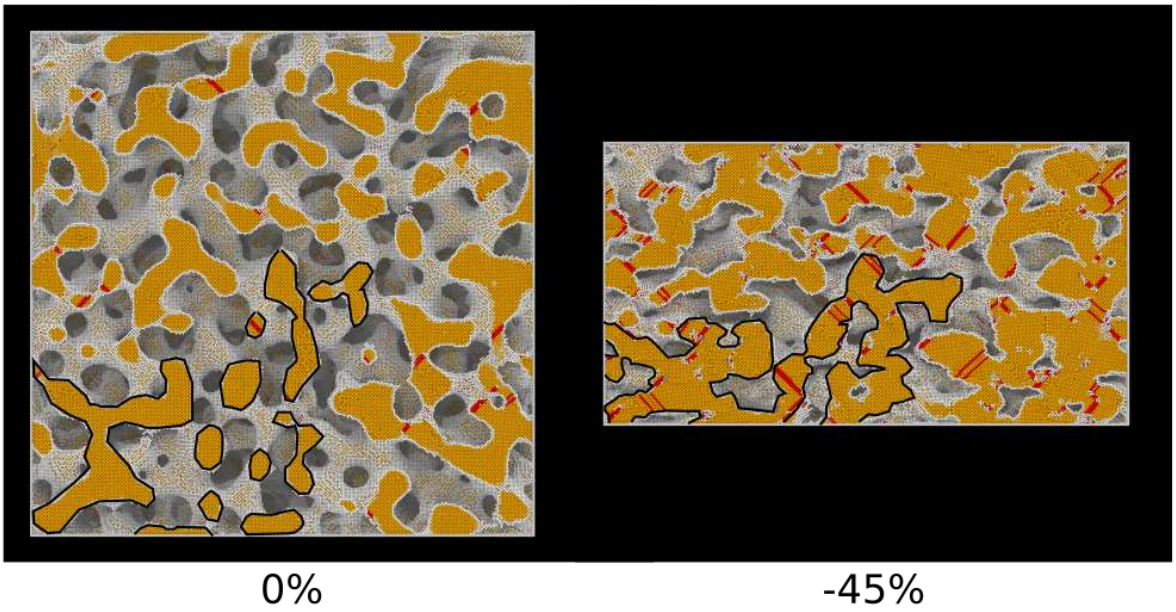


Figure. IV.35 – Illustration de la fusion des ligaments dans la mousse B1. Les atomes d'or CFC, HC et de "surface" sont respectivement représentés en jaune, rouge et blanc. Les contours noirs entourent les ligaments qui "fusionnent" à l'intersection avec la boite de simulation.

Pour conclure sur la transition écoulement-densification, les résultats de nos simulations montrent un bon accord avec la littérature, que ce soit les études théoriques de Gibson-Ashby, ou des travaux expérimentaux ou de simulation. En effet, la déformation commence par l'effondrement des pores, établissant un contact entre les ligaments ce qui est associé à la transition. Le contact entre deux li-

gaments peut former une phase homogène CFC ou créer un joint de grains, et contribue dans les deux cas (mais surtout le deuxième) au durcissement important du matériau.

IV.5 Discussions

IV.5.1 Relaxation des structures

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, après la relaxation des structures, le volume est faiblement réduit en comparaison à certaines études expérimentales. Cette faible réduction de volume est surprenante étant donné les épaisseurs des ligaments que nous modélisons (entre 1 et 10 nm). En effet, de si petits diamètres peuvent engendrer des contraintes de surface suffisantes pour faire s'effondrer sur elles-même spontanément certaines structures nanofilaires [116]. Dans le chapitre 3 nous avons conclu que l'enchevêtrement des ligaments confère à la structure une bonne stabilité expliquant pourquoi celle-ci ne s'effondre pas sur elle-même. Cette stabilité qui est au demeurant un des avantages des structures nanoporeuses devient un inconvénient pour nos simulations : une mauvaise relaxation inter-ligaments peut mener à des erreurs d'interprétation sur les mécanismes de déformation. En effet, la clé pour comprendre les mécanismes de déformation globale de l'Au-NP semble résider dans la compréhension des interactions entre les ligaments. Si la contrainte entre ceux-ci est mal répartie, cela peut influencer la nucléation d'évènements plastiques, ou même l'empêcher.

Une mauvaise relaxation inter-ligaments peut aussi amplifier l'asymétrie constatée entre la traction et la compression. En effet, les contraintes de surfaces font que la surface est en tension et le volume en compression. Si les contraintes sont mal relaxées, cela peut ralentir l'homogénéisation des contraintes au sein du ligament et amplifier ainsi l'asymétrie traction-compression.

Néanmoins, les résultats de nos simulations de l'Au-NP en traction sont fort rassurants. En effet, le fait que la fracture soit localisée et les courbes de contraintes locales en fonction de la déformation indiquent que le transfert de contraintes pendant la relaxation (et même pendant la déformation) est suffisamment rapide pour que le comportement global en déformation soit réaliste.

IV.5.2 Vitesse de déformation

Ce paragraphe est directement lié au précédent. En effet, le problème des grandes vitesses de déformation c'est la relaxation thermique des structures pendant la déformation qui est faible par rapport à l'expérience. Ce problème n'est pas directement lié à nos modèles et méthodes mais plutôt à la méthode de DM en général. Certains mécanismes de déformation surprenants au premier abord pourraient être expliqués par les grandes vitesses de déformation. Le plus flagrant est probablement la striction finale des ligaments en traction montrée dans la section IV.4.3.1. Nous pensons qu'il existe une transition glissement/striction-vibration à partir d'un diamètre critique. Cette transition pourrait être expliquée par les contraintes de surface qui contribuent davantage à mesure que le diamètre diminue. Il a été montré qu'à partir d'un certain diamètre ($\approx$ 2.5 nm), les contraintes de surface sont si élevées qu'elles induisent d'importantes déformations plastiques ($\approx$ 15 %) pendant la relaxation des structures [116]. Le ligament étant "encastré" aux niveau des jonctions, les seuls mécanismes permettant la relaxation des contraintes sont les glissements de plans et la diffusion des atomes de surface vers les jonctions, jusqu'à la rupture.

Expérimentalement il est peu probable d'observer ce mécanisme de striction-vibration étant donné les faibles vitesses de déformation en comparaison à notre étude. En effet, expérimentalement, Liu et

al. [113] montrent par microscopie à transmission in situ que les atomes de surface diffusent après chaque glissement de plan, par différence de potentiel chimique (figure IV.36). Pour vérifier si le mécanisme de glissement-striction a une réalité expérimentale il faudrait utiliser des techniques de caractérisation ultra-rapides puisque d'après nos simulations, la durée caractéristique de ce mécanisme est de l'ordre de la nanoseconde à 300 K. Les analyses in situ résolues en temps de Liu et al. [113] ont été effectuées avec un appareillage sortant au maximum 200 images par seconde, soit une résolution temporelle de 5 ms.

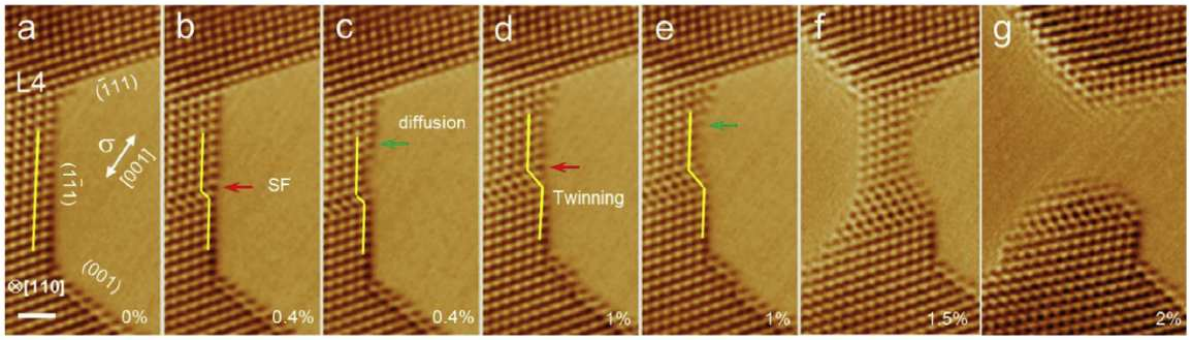


Figure. IV.36 – Figure extraite de [113]. Traduction de la légende : plasticité par propagation de dislocations et diffusion par contrainte de surface et effet de courbure pendant la rupture par striction d'un petit ligament. **a**, Orientation cristallographique et direction de traction [001] d'un ligament de 5 nm. **b**, Emission et propagation d'une dislocation partielle avec la formation d'une marche atomique. **c**, Elimination de la marche par diffusion atomique rapide sur la surface $(1\bar{1}1)$. **d** et **e**, Maclage par émission d'une deuxième dislocation partielle. La marche en surface est éliminée par diffusion de surface activée par glissement. **f** et **g**, Rupture par striction par activité continue de dislocations et diffusion de surface. La barre d'échelle est de 0.5 nm.

Pour investiguer directement l'effet de la vitesse de déformation, nous avons effectué une relaxation et déformation de la mousse B1 avec le potentiel EAM. Nous avons ensuite relaxé la configuration à 39 % (figure IV.37), en fixant la dimension suivant $\hat{z}$ mais en laissant libre les deux autres. Au centre de la figure IV.37 est représentée l'évolution de la contrainte au cours du temps. Les quatre configurations autour montrent l'évolution structurale d'une même région au cours du temps de relaxation thermique. On peut voir que cette dernière a une forte influence sur la cassure des ligaments. On peut voir que certains ligaments en phase de striction-vibration sont rompus pendant la relaxation, indiquant que ce mécanisme est transitoire et thermiquement activé entre la déformation plastique et la rupture. Dans l'ensemble de la boite de simulation, environ 10 ou 15 ligaments rompent pendant la relaxation. Cela montre que la vitesse de déformation est un facteur important sur la chronologie des mécanismes de déformation menant à la fracture totale et sur l'allure des courbes contrainte-déformation.

En compression, pour tester l'influence de la vitesse de déformation, nous nous sommes demandé quel effet a la relaxation thermique sur la densité de dislocations. La relaxation effectuée sur la mousse décrite dans la section *Transition-écoulement* (page 111) nous permet de calculer la densité de dislocations dans la mousse avant et après la relaxation/minimisation. Celle-ci a diminué de moins de 1 %. Cette faible variation indique que même au cours de la déformation rapide, les dislocations ont le temps d'interagir entre elles. Cette interprétation nous arrange mais n'est pas la seule possible : on pourrait aussi affirmer que même le recuit n'est pas suffisamment long pour que les dislocations aient le temps de se propager ou d'interagir entre elles. En complément, la figure IV.38 montre les lignes de dislocations présentes dans le système avant et après la relaxation.

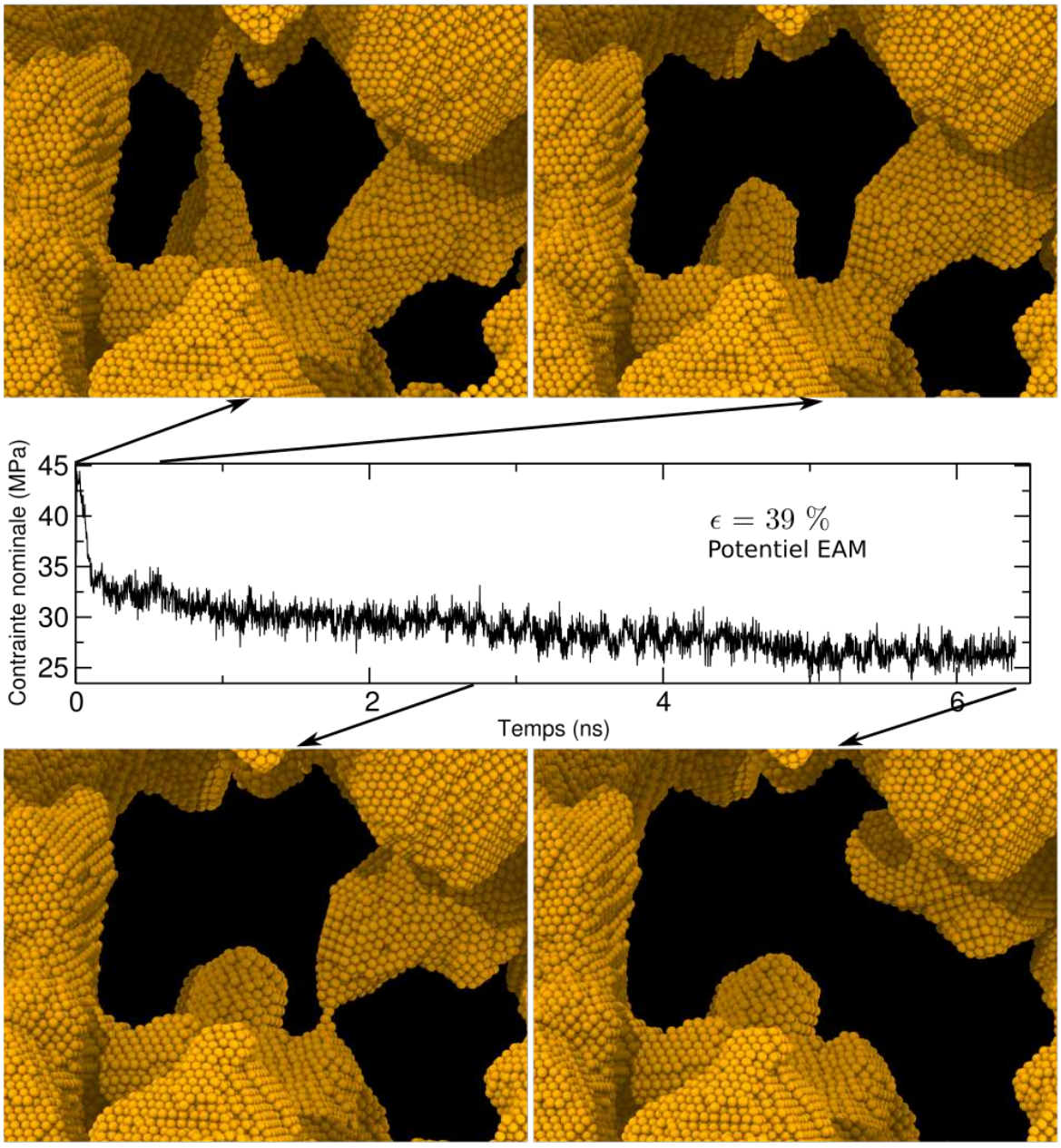


Figure. IV.37 – Au milieu : évolution de la contrainte en fonction du temps de relaxation à $\hat{z}$ constant. La configuration relaxée est celle correspondant à $\varepsilon = 39$ % sur la figure IV.39 de la page 118. Le potentiel utilisé est le EAM. En haut et en bas : visualisation de l'évolution de la structure d'une même région au cours du temps.

IV.5.3 Effet de taille de l'échantillon sur les courbes contrainte-déformation en traction

Expérimentalement, la fragilité des matériaux se traduit par une chute rapide de la courbe contrainte-déformation. Or, les courbes contraintes-déformation que nous montrons ici présentent une chute de contrainte plutôt lente. Cela ne signifie pas pour autant que nos mousses ne sont pas fragiles.

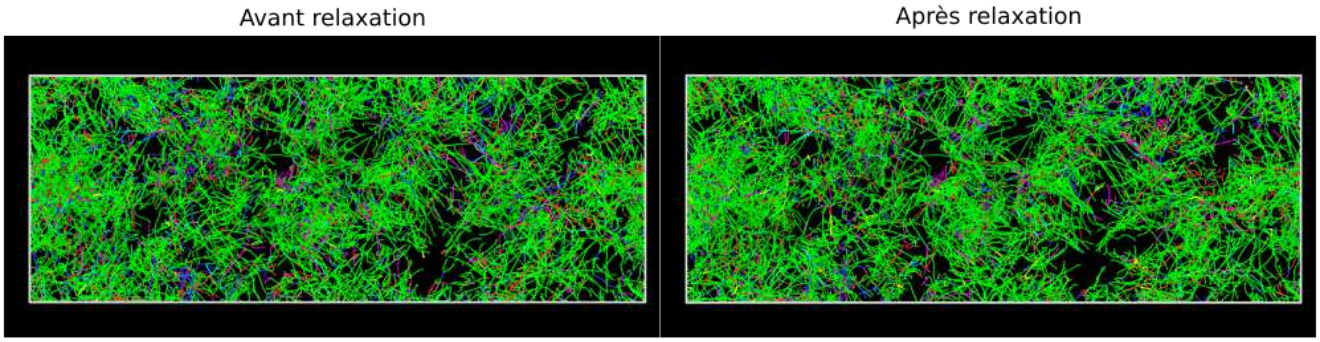


Figure. IV.38 – Visualisation des lignes de dislocations présentes dans la mousse A2 en fin de compression (à gauche) et après un recuit de 620 ps à 300 K (à droite). Les dislocations partielles de Shockley, parfaites et stair-rod sont représentées en vert, bleu et rose, respectivement.

Premièrement, le profil de la fracture de nos structures est semblable à ceux observés expérimentalement [65]. Cette partie a été détaillée dans la section IV.4.3.1. Deuxièmement, la décroissance lente de la contrainte, en comparaison aux courbes expérimentales peut être expliquée par un effet de taille. Effectivement, puisque la fracture est localisée, si l'épaisseur de la zone localisée est aussi grande que la boite de simulation alors il y aura de la plasticité dans toute la boite. Le cas extrême étant un échantillon d'or nanoporeux ne contenant qu'un ligament, ce qui revient à considérer un nanofil que l'on sait ductile. Pour tester ce raisonnement, nous avons construit un modèle un peu plus gros : environ 85 nm de longueur de boite, 15 millions d'atomes, ρ=0.4, D_m=2.5 nm (comparable à B1 dans sa structure interne). Cette mousse - que nous nommons *mammouth* - a été relaxée et déformée avec le potentiel EAM. Pour faire la comparaison avec la mousse B1, nous avons relaxé et déformé celle-ci aussi avec le potentiel EAM. Puis nous avons tracé les courbes contrainte-déformation des mousses mammouth et B1 (figure IV.39). On voit sur cette courbe que les modules d'Young sont égaux. Cela était attendu puisque les deux mousses ont la même structure interne et puisque dans la partie linéaire, la déformation n'est pas localisée. Ensuite on voit que la contrainte maximale de la mousse mammouth est plus faible que celle de la mousse B1. Nous ne savons pas exactement pourquoi. Enfin, la chute rapide de contrainte est à une déformation ≈ 3 fois plus faible pour la mousse mammouth que pour la mousse B1. Cela tend à montrer que plus on augmente la taille de l'échantillon, plus les ligaments responsables de la fracture sont déformés et rompus rapidement à cause de la localisation de la plasticité. Cependant il faut être prudent sur l'interprétation puisque nous savons que les boites de simulation ne contiennent que peu de ligaments par rapport aux échantillons expérimentaux. Cela impacte la statistique des structures (diamètre, orientation, courbure...) des ligaments dans chaque boite, et donc les propriétés globales.

IV.6 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons analysé les propriétés mécaniques des modèles d'Au-NP. En particulier, nous avons dans un premier temps détaillé le comportement élastique. Les valeurs de module d'Young de nos structures montrent un bon accord avec les valeurs de la littérature. Les valeurs du coefficient de Poisson élastiques semblent légèrement élevées par rapport à celles de la littérature. Cette légère déviation est en partie expliquée par la différence de gamme de densités relatives choisies. Nous avons également montré que les mousses orientées [110] suivant l'axe de traction sont plus rigides que les mousses [100] et que le potentiel MEAM fournit des valeurs de rigidité plus élevées que le potentiel EAM.

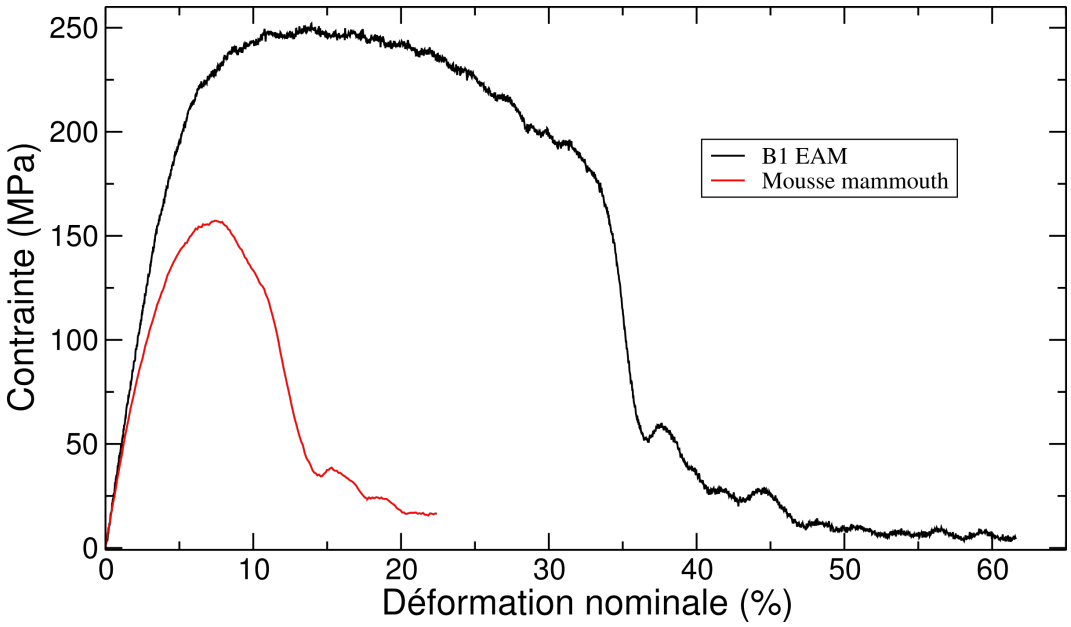


Figure. IV.39 – Courbes contrainte-déformation des mousses B1 (noir) et mammouth (rouge).

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés plastiques. Les valeurs de contraintes à la limite élastique sont également en bon accord avec la littérature. Nous avons conclu que la diminution de D_m implique une augmentation de σ^l en traction et une diminution en compression. L'asymétrie entre la traction et la compression est expliquée par les contraintes de surface. L'étude du coefficient de Poisson plastique en fonction de la déformation appliquée est en assez bon accord avec la littérature. Nous avons également montré qu'il est directement corrélé aux courbes contrainte-déformation et aux mécanismes de déformation.

Afin de faire un lien entre ces propriétés globales et les propriétés locales, nous avons ensuite analysé les mécanismes de déformation à l'échelle des ligaments. En traction, nous avons caractérisé les mécanismes de déformation. Les premiers évènements plastiques sont le plus souvent une avalanche de dislocations dans un plan unique et au milieu du ligament. Pour les plus petits diamètres, cela mène à la rupture du ligament. Pour les ligaments plus épais, cette avalanche de dislocations est souvent suivie par une striction homogène qui se traduit par de multiples glissements de plans dans plusieurs systèmes de glissement. Presque tous les ligaments subissent en fin de déformation une phase de déformation que nous apellons "striction-vibration" qui est un mécanisme qui semble ne dépendre que de la température et du diamètre des ligaments. Dès lors que les premiers ligaments rompent, ceux-ci permettent aux ligaments proches d'eux, dans l'axe de traction, de s'équilibrer en contrainte et en morphologie. Cela entraine la localisation de la plasticité dans le plan qui contient le ligament rompu et de normale parallèle à l'axe de traction. La plasticité étant localisée dans ce plan, la structure finit par se fracturer totalement dans ce plan. Une analyse de dislocations montre que les trois quarts des dislocations sont des partielles de Shockley essentiellement nucléées dans le plan de la fracture, hormis pour la mousse B1. Nous avons également montré que les ligaments responsables de la fracture se réorientent au cours de la déformation et que la déformation à leur rupture dépend de leur diamètre.

En compression, les mécanismes sont plus variés. De manière générale, la déformation plastique est localisée au niveau des ligaments, des jonctions et des noeuds. Celle-ci induit dans un premier temps

l'effondrement des pores (par propagation de dislocations parfaites, partielles et par maclage), jusqu'à la mise en contact des ligaments juxtaposés. Les dislocations se propageant dans les noeuds créeent des défauts d'empilement pouvant "traverser" plusieurs ligaments. L'analyse de dislocations montre une proportion de Shockley semblables à la traction. La déformation à laquelle les ligaments se joignent est associée à la déformation de transition écoulement-densification proposée par Gibson et Ashby. Ensuite, la déformation se poursuit comme un matériau quasi-dense avec des joints de grains ce qui a pour conséquence d'accélérer le durcissement observé sur les courbes contrainte-déformation.

Enfin, nous avons proposé quelques discussions. Nous nous sommes d'abord demandé si la relaxation effectuée avant la déformation est suffisante pour bien répartir les contraintes inter-ligaments, puisque l'enchevêtrement entre ceux-ci est complexe. Nous avons ensuite discuté de l'effet de la vitesse de déformation élevée sur la déformation des mousses en traction et en compression. Nous avons montré que le mécanisme de striction-vibration semble être un mécanisme thermiquement activé qui dépend du diamètre des ligaments. En compression, nous avons montré qu'un recuit thermique ne fait presque pas varier la densité de dislocations, indiquant que la déformation rapide permet tout de même aux dislocations de bien se propager au sein de la matière. Enfin, nous nous sommes demandé si la différence flagrante entre les courbes contrainte-déformation expérimentales et celles de simulation en traction est expliquée simplement par un effet de taille. Des tests effectués sur deux mousses de tailles différentes et de structures quasi-égales montrent que le grand système tend à avoir un comportement plus fragile que le plus petit.

Chapitre V

Influence d'un revêtement dur de silicium amorphe sur les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux

Chapitre V. Influence d'un revêtement dur de silicium amorphe sur les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux

Sommaire

IV.1 Méthodes 77
IV.2 Vue d'ensemble de la déformation de l'or nanoporeux 79
IV.2.1 Traction 79
IV.2.2 Compression 81
IV.3 Propriétés élastiques 83
IV.3.1 Module d'Young 83
IV.3.2 Influence de l'orientation cristalline 84
IV.3.3 Potentiel utilisé : comparaison EAM et MEAM 85
IV.3.4 Coefficient de Poisson élastique 85
IV.4 Propriétés plastiques 86
IV.4.1 Contrainte à la limite élastique 86
Accord avec les valeurs expérimentales 86
Influence de ρ sur σ^l 86
Influence de D_m sur σ^l 87
Asymétrie traction-compression 90
IV.4.2 Coefficient de Poisson plastique 90
IV.4.3 Mécanismes de déformation 91
IV.4.3.1 Traction 91
Déformation des ligaments 91
Dislocations 94
Localisation de la fracture 97
Orientation des ligaments 101
Influence du diamètre des ligaments sur la déformation à leur rupture . . 103
IV.4.3.2 Compression 105
Déformation des ligaments 105
Dislocations 109
Orientation des ligaments 110
Transition écoulement-densification 111
IV.5 Discussions 114
IV.5.1 Relaxation des structures 114
IV.5.2 Vitesse de déformation 114
IV.5.3 Effet de taille de l'échantillon sur les courbes contrainte-déformation en traction 116
IV.6 Conclusions 117

Dans ce chapitre, nous allons d'abord décrire les méthodes de modélisation et de simulation. Ensuite nous allons montrer l'influence d'un revêtement de silicium amorphe sur les propriétés mécaniques des structures nanoporeuses en traction et en compression. L'or nanoporeux revêtu est un sujet nouveau, ce qui limite la comparaison avec la littérature. Enfin, nous discuterons des limites et des perspectives avant de conclure.

V.1 Méthodes

Les modèles que nous avons revêtus sont les mousses A et B décrites dans les chapitres précédents. Nous avons choisi 1 nm pour l'épaisseur de la coquille de silicium amorphe pour tous les systèmes. Nous n'avons pas étudié l'influence d'un revêtement sur la mousse B1, puisque l'épaisseur du revêtement est comparable à la taille des pores. Cela rend le système très peu poreux, qui n'est donc plus un système de choix pour étudier les propriétés mécaniques.

V.1.1 Génération des structures coeur-coquille

Pour modéliser la structure coeur-coquille nous procédons comme suit. Dans un premier temps, nous générons le silicium amorphe dans une boite de simulation de dimensions égales à celles de la mousse à revêtir. Pour ce faire des atomes de silicium sont aléatoirement placés dans la boite de simulation, dont le nombre est déterminé par la densité du silicium amorphe expérimental (0.0496 atome/Å^3). Ensuite, nous effectuons une minimisation d'énergie (1000 pas) pour écarter les atomes trop proches les uns des autres. Puis, nous effectuons trois runs de DM en NPT, avec un timestep de 2 fs, un temps d'amortissement de la température et de la pression de 0.1 et 1 ps, respectivement. Le premier est effectué à 2200 K pendant 100 ps au terme duquel le silicium est dans une phase liquide. Le deuxième est une trempe de 2200 K à 1200 K en 200 ps (soit une vitesse de 5.10^{12} K.s^{-1}) pendant laquelle le silicium liquide se solidifie. Enfin, nous abaissons la température du système jusqu'à 300 K en 10 ps. La RDF du silicium obtenu est montrée en figure V.1. Ensuite, nous utilisons un code maison (semblable à celui que nous avons décrit dans le chapitre 3 pour remplacer la phase liquide d'or par une phase cristalline) pour passer du silicium en volume au revêtement. Plus précisémment, nous plaçons les atomes de la mousse à revêtir et ceux du silicium amorphe dans une même boite de simulation. Ensuite, nous effectuons deux opérations logiques pour ne conserver que les atomes de silicium qui sont à plus de 3 Å et à moins de 13 Å d'au moins un atome d'or. Le revêtement étant en place, il reste à relaxer les contraintes et en particulier celles de l'interface Au-Si. Cette étape fut fastidieuse puisqu'il nous a fallu de nombreuses tentatives pour trouver une procédure qui ne détruit pas la structure. En effet, la complexité de la structure, l'état de contrainte des ligaments et les contraintes aux interface font que les ligaments peuvent se tordre de façon complexe jusqu'à une déstabilisation importante du système. Dans un premier temps, nous effectuons quatre minimisations d'énergie de 10000 pas en figeant alternativement soit la phase d'or soit la phase de silicium. C'est le silicium qui est figé en premier. Nous effectuons ensuite 15000 pas de minimisation d'énergie en laissant libre les deux phases. Nous effectuons également plusieurs runs de DM. Nous commençons par augmenter la température de 1 K à 300 K en 100 ps en NVT avant de maintenir cette température pendant 50 ps en NVT. Tous les runs qui suivent sont effectués en NPT. Le système est relaxé pendant 240 ps à 300 K. Une rampe de température est appliquée en 50 ps de 300 K à 600 K, température à laquelle le système est maintenu pendant 100 ps avant d'être refroidi de nouveau à 300 K en 50 ps. Enfin, 150 ps à 300 K permettent de thermaliser le système avant la déformation. Une visualisation des mousses revêtues dans leur état non déformé est montrée sur la figure V.2.

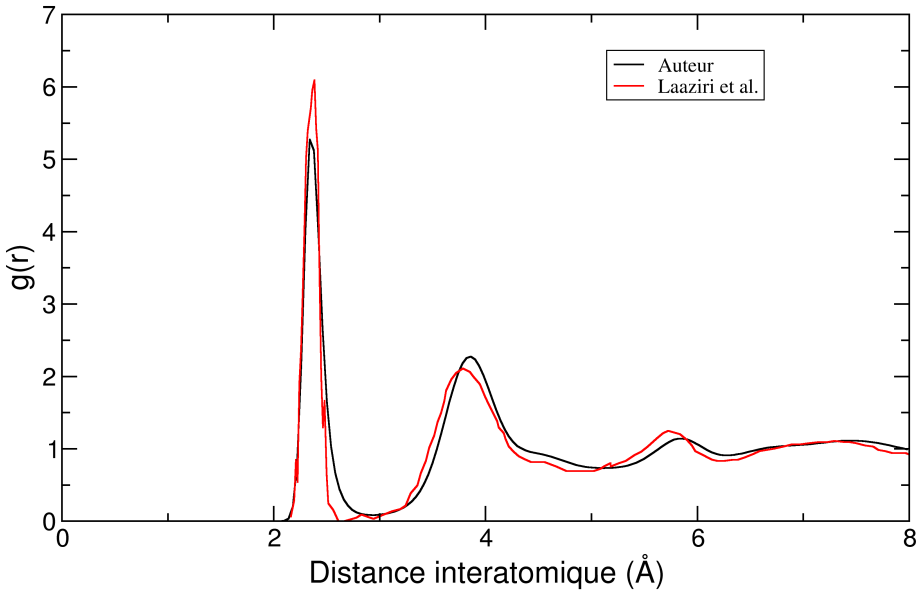


Figure. V.1 – Fonction de distribution radiale du silicium amorphe modélisé (noir) et expérimental (Laaziri et al. [95]).

V.1.2 Autres procédures dans la littérature

He et al. [117] et Yildiz et al. [118] utilisent une méthode différente pour créer le revêtement. He et al. étudient des structures Cu-Ni et Yildiz et al. des structures Au-Pt et Au-Ag. Leur procédure consiste à remplacer les atomes de surface de la structure de coeur par des atomes du revêtement avec une épaisseur (profondeur) contrôlée. Nous pensons que cela peut éventuellement mener à des erreurs d'interprétation. En effet, la création du revêtement par cette méthode induit des changements de la structure initiale, en particulier une réduction du D_m du coeur. Cette variation est importante en considérant les faibles gammes de diamètre accessibles en DM. Ainsi, il devient difficile d'étudier l'influence du revêtement sur les propriétés mécaniques des structures nanoporeuses puisque celles-ci peuvent changer à la fois à cause du revêtement et des changements structuraux du coeur. Cependant, elles ont l'avantage d'éliminer l'effet de la porosité dont la diminution mène à une augmentation du module d'Young et peut-être de la contrainte à la limite élastique. Dans notre cas, le revêtement a pour effet d'augmenter le D_m de la structure mais ne change pas le D_m du coeur.

V.1.3 Méthodes de simulation

Nous avons ensuite déformé les différentes structures en traction et en compression. Nous voulions appliquer les mêmes critères que dans le chapitre précédent, à savoir : déformer les structures en traction jusqu'à la fracture totale et en compression jusqu'à l'inversion de courbure de la courbe σ-ϵ. Par manque de temps, nous avons été contraints d'arrêter certaines analyses avant la déformation souhaitée. Les différents paramètres de simulation pour la relaxation et la déformation des structures (timestep,

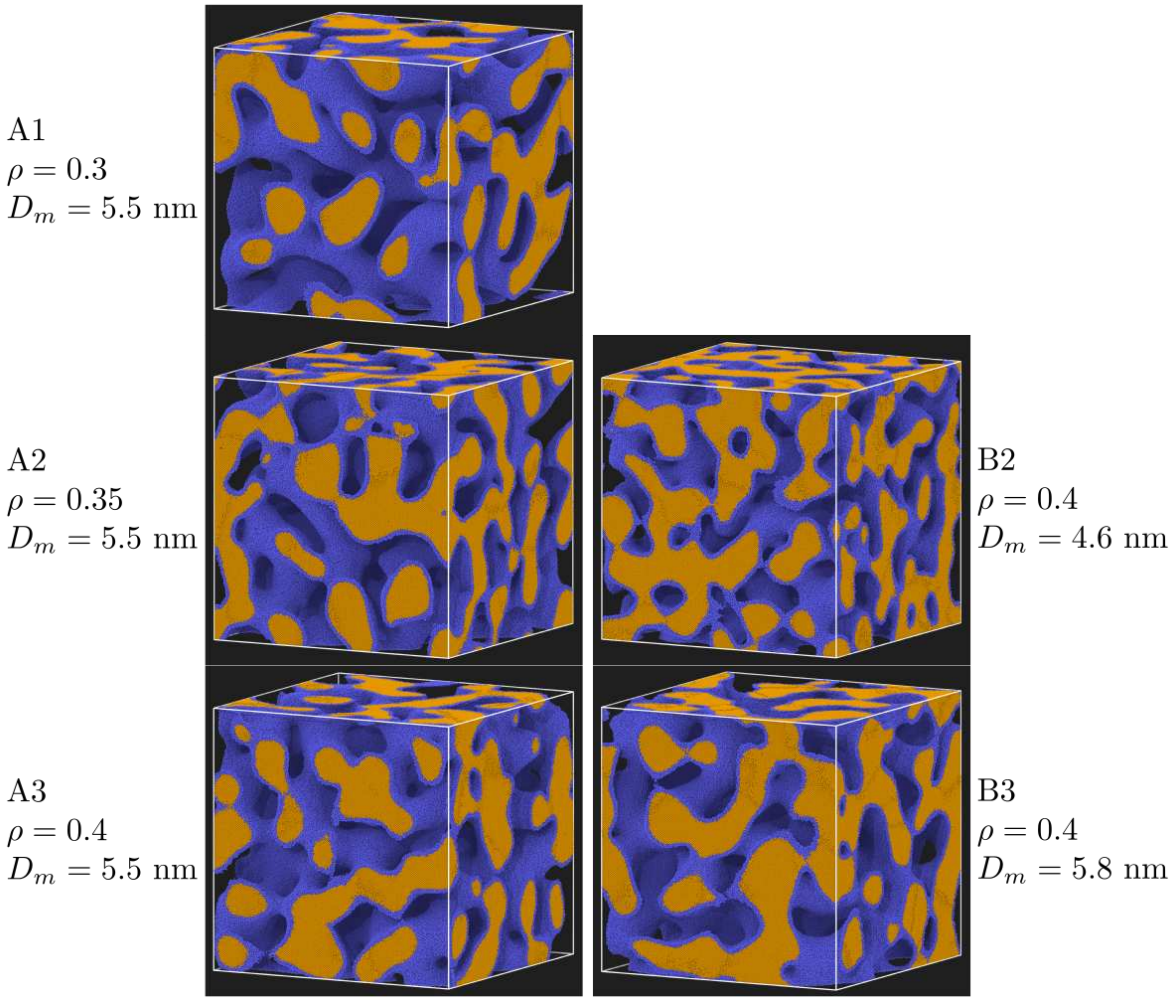


Figure. V.2 – Visualisation des mousses A et B revêtues dans leur état non déformé. Les atomes d'or et de silicium sont respectivement représentés en jaune et bleu. Les informations structurales concernent le coeur d'or sans le revêtement.

temps d'amortissement de la température et de la pression, vitesse de déformation...) sont identiques aux paramètres du chapitre précédent. Les valeurs du module d'Young, du coefficient de Poisson et de la contrainte à la limite élastique sont calculées de la même façon que dans le chapitre précédent.

V.2 Vue d'ensemble de la déformation des mousses revêtues

Les courbes contrainte-déformation en traction et en compression sont montrées sur les figures V.3 et V.4, respectivement.

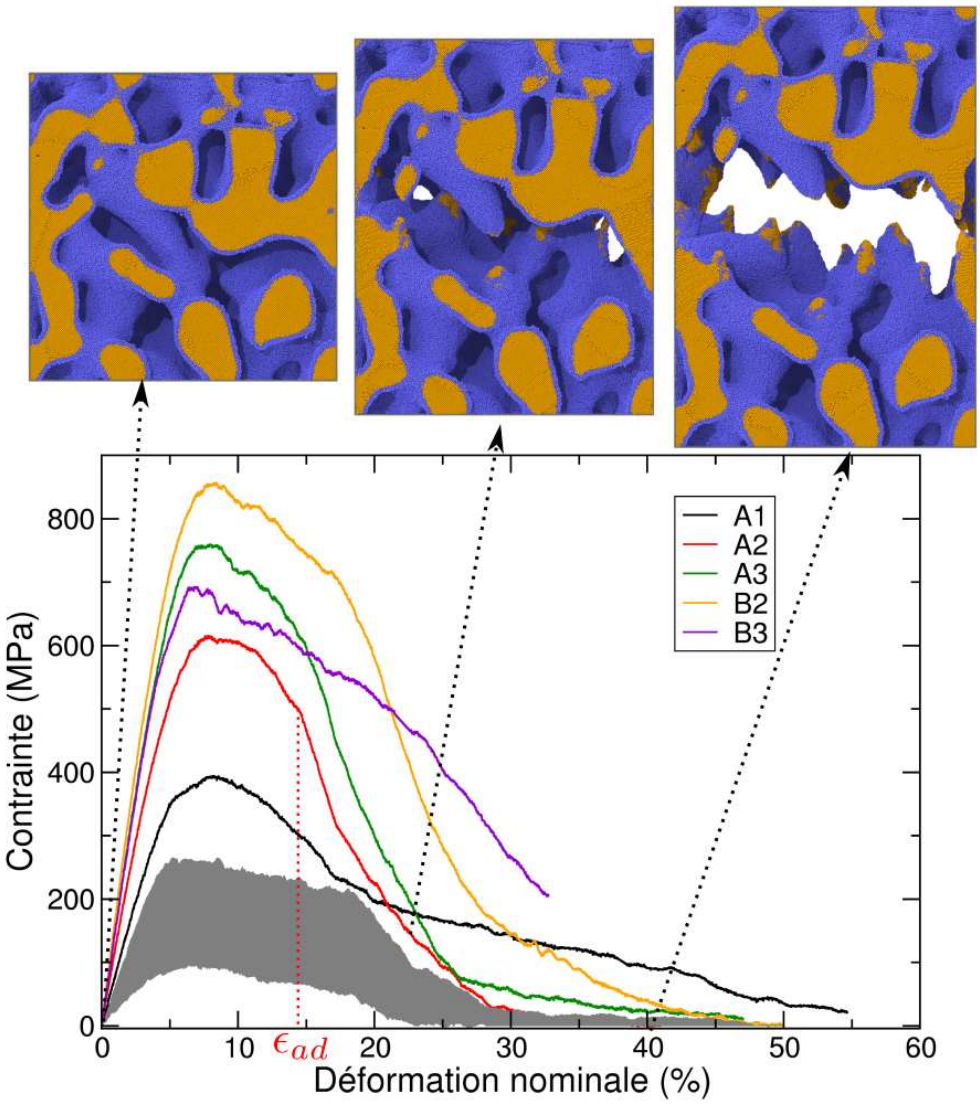


Figure. V.3 – Courbes contrainte-déformation des mousses A et B revêtues en traction. La zone grisée englobe l'ensemble des courbes contrainte-déformation des mousses non revêtues (sans prendre B1 en compte). Les images au dessus des courbes sont une visualisation de la mousse A2 au cours de la traction. ϵ_{ad} reporté sur la figure est la déformation à laquelle l'adoucissement de la contrainte devient plus marqué (pour A2). Cette grandeur est introduite dans la section V.4.1, page 130.

V.2.1 Traction

Le comportement global des mousses revêtues en traction ressemble à celui des mousses non revêtues. Par exemple sur les courbes contrainte-déformation, on retrouve une partie quasi-linéaire pendant laquelle les structures sont déformées élastiquement, puis une phase de déformation plastique que nous analyserons en détail et un régime d'adoucissement rapide que nous associons à la rupture en cascade des ligaments. Le profil de la fracture est également planaire. Le plan correspondant n'est pas nécessairement le même que pour les structures non revêtues. Parmi les différences notables, on voit que les contraintes maximales

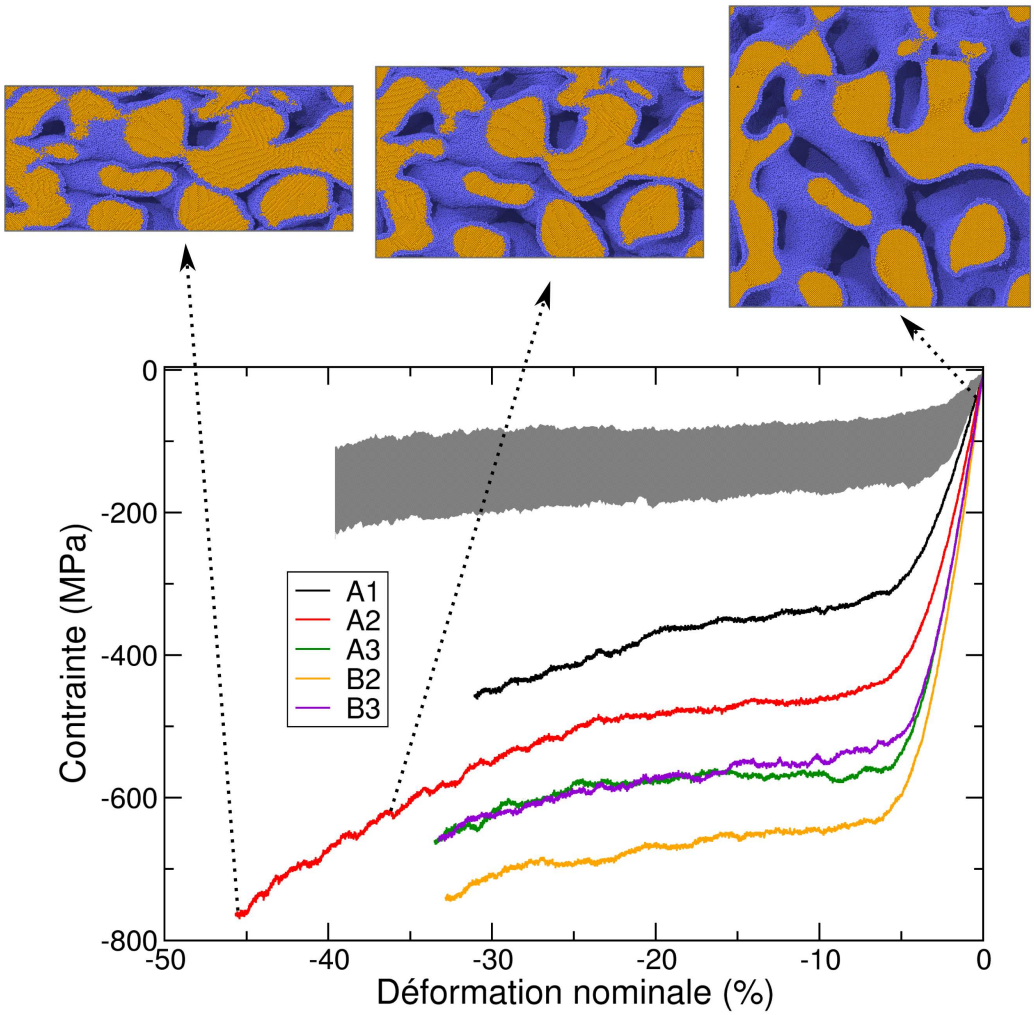


Figure. V.4 – Courbes contrainte-déformation des mousses A et B revêtues en compression. La zone grisée englobe l'ensemble des courbes contrainte-déformation des mousses non revêtues (sans prendre B1 en compte). Les images au dessus des courbes sont une visualisation de la mousse A2 au cours de la compression.

et les déformations à la rupture sont toutes plus élevées pour les structures revêtues que pour celles non revêtues. L'effet sur la contrainte était attendu puisque le silicium amorphe est un matériau plus rigide et résistant que l'or. L'effet sur la ductilité était également attendu, au vu des résultats obtenus sur les nanofils coeur-coquille (chapitre 2). Nous analyserons dans la suite de ce chapitre les mécanismes expliquant l'augmentation de la contrainte et de la ductilité. Le haut de la figure V.3 montre quelques configurations de la mousse A2 au cours de la traction.

V.2.2 Compression

On retrouve aussi des similarités entre le comportement global des mousses revêtues en compression et celui des mousses non revêtues. En effet, sur les courbes contrainte-déformation on retrouve le régime quasi-linéaire, le régime d'écoulement et celui de densification. Les mécanismes de déformation associés

sont aussi :

1. la déformation quasi-élastique des ligaments et des noeuds,
2. l'effondrement des pores,
3. le durcissement par mise en contact des ligaments.

Cependant, en plus de la contrainte qui est plus élevée, la transition écoulement-densification semble être plus précoce. Par exemple, elle est à ≈ -35 % pour la mousse A2 non revêtue et ≈ -20% pour la mousse A2 revêtue. Dans ce chapitre nous analyserons les mécanismes de déformation avant et après la transition écoulement-densification par inspection visuelle et analyse des dislocations. En particulier nous mettrons l'accent sur l'influence de la coquille de revêtement sur la déformation du coeur. Le haut de la figure V.4 montre quelques configurations de la mousse A2 au cours de la compression.

V.3 Propriétés élastiques

V.3.1 Module d'Young

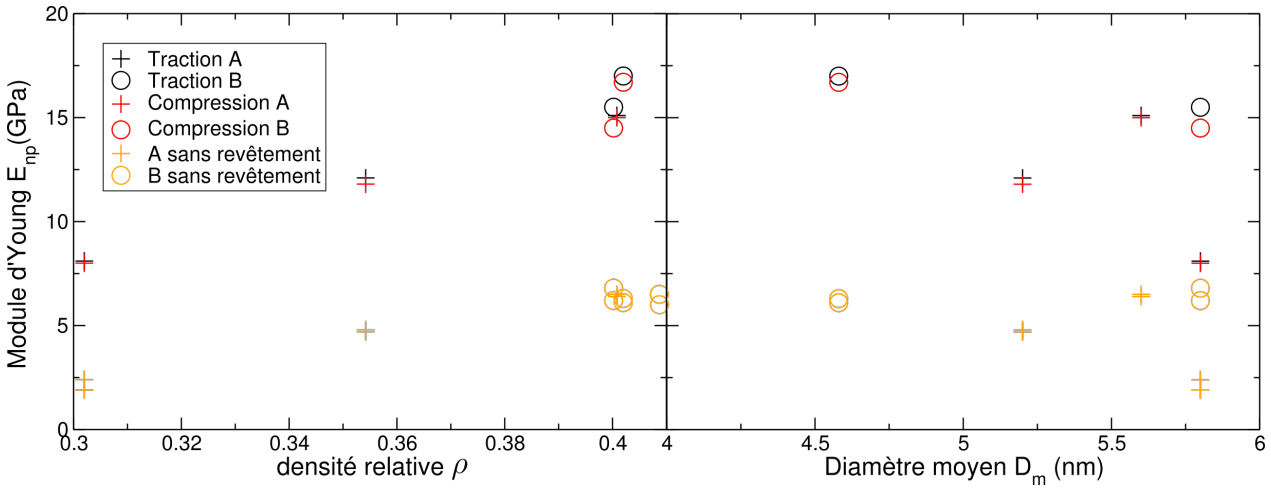


Figure. V.5 – Evolution du module d'Young (E_{np}) en fonction de la structure (nombre d'atomes et diamètre moyen) pour les mousses A-B revêtues et non revêtues, en traction et en compression.

Les valeurs de module d'Young calculées en traction et en compression pour les mousses A et B revêtues sont sur la figure V.5. La partie gauche de la figure représente E_{np} en fonction de la densité relative des mousses sans le revêtement. La partie droite de la figure représente E_{np} en fonction du diamètre moyen des mousses sans le revêtement. Sur les deux figures on voit que les variations relatives sont similaires avec et sans revêtement, même si celui-ci a pour effet d'augmenter le module d'Young d'un facteur ≈ 3 pour chaque système. Une augmentation était attendue puisque le silicium amorphe est plus rigide que l'or, mais pas d'une telle ampleur. Pour comparaison, nous avons simulé la déformation d'un massif de silicium amorphe. Celui-ci a été généré, relaxé et déformé par la même méthode que celle décrite dans la section V.1 avec une boite de simulation de 4x4x4 nm^3. Une regression linéaire effectuée sur le premier pourcent de déformation donne un module d'Young de 97.6 GPa. Rappelons que le module d'Young du massif d'or calculé dans le chapitre précédent vaut 45.1 GPa. Le module d'Young du Si amorphe massif est donc environ deux fois plus élevé que celui de l'or massif. Or, le module d'Young de

la mousse revêtue est 3 fois plus grand que celui de la mousse non revêtue, alors que le nombre d'atomes de silicium ne représente que 27 % du nombre total, par exemple pour la mousse A2. Une autre façon d'évaluer l'effet de la coquille sur le module d'Young est d'appliquer la règle des mélanges. On peut prédire le module d'Young d'une structure coeur-coquille par la formule suivante :

$$E = \frac{N_{coeur}}{N} \times E_{coeur} + \frac{N_{coquille}}{N} \times E_{coquille} \tag{V.1}$$

Avec N_{coeur}, $N_{coquille}$, N, E_{coeur} et $E_{coquille}$ le nombre d'atomes d'or, le nombre d'atomes de silicium, le nombre d'atomes total, le module d'Young du coeur d'or et le module d'Young de la coquille de silicium. Les nombres d'atomes sont facilement calculables et les valeurs de E_{coeur} ont déjà été calculées dans le chapitre précédent. Pour calculer $E_{coquille}$, nous avons artificiellement supprimé les atomes d'or de la structure A2 dans son état non déformé, puis différentes simulations ont été effectuées pour relaxer la structure (40000 pas de minimisation avec la méthode du gradient conjugué, 200 ps à 300 K en NVT puis 500 ps à 300 K en NPT). Puis nous avons déformé cette coquille seule en imposant une vitesse de déformation égale à 10^8 s^{-1}. Une régression linéaire sur le premier pourcent de déformation donne un module d'Young de 4.7 GPa ce qui est comparable au module d'Young (E_{np}) du coeur seul. Ainsi, la valeur de module d'Young de la structure coeur-coquille donnée par la règle des mélanges est comparable aux valeurs de modules d'Young des structures seules. Cela semble indiquer que l'augmentation de rigidité constatée n'est pas expliquée uniquement par la composition chimique mais aussi par d'autres facteurs comme par exemple la diminution de la porosité due à l'espace qu'occupe le revêtement, et/ou à des effets d'interface entre le silicium et l'or et/ou à des effets de surface qui rigidifient la coquille.

V.3.2 Coefficient de Poisson élastique

Les valeurs de coefficient de Poisson (élastique) calculées en traction et en compression pour les mousses A et B revêtues sont sur la figure V.6. On voit que le revêtement n'a pas d'influence très

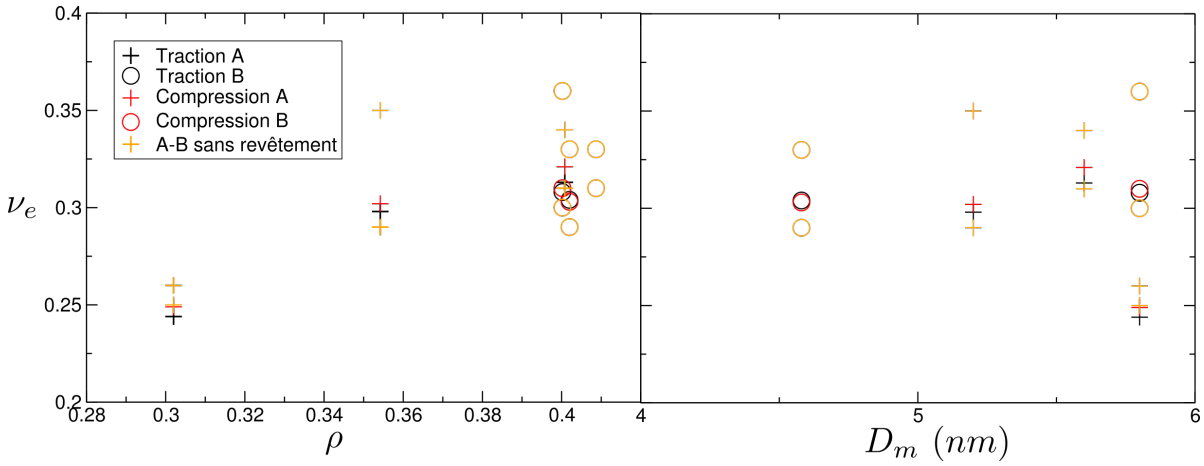


Figure. V.6 – Coefficient de Poisson élastique des mousses A-B revêtues en fonction de la densité relative (gauche) et du diamètre moyen (droite) des mousses sans leur revêtement.

marquée sur ν_e. En effet, les gammes de valeurs sont similaires. Il semblerait qu'il ait quand même pour effet de réduire l'asymétrie entre la traction et la compression.

V.4 Propriétés plastiques

V.4.1 Comparaison des courbes contrainte-déformation avec et sans revêtement

Traction Les courbes contrainte-déformation des structures revêtues et non revêtues indiquent que la contrainte maximale est 3 à 4 fois plus importante pour les mousses revêtues. Cela est en partie dû au silicium amorphe qui est plus rigide et résistant que l'or. Cette augmentation de résistance est très intéressante puisqu'elle est obtenue avec un matériau 7 fois plus léger que l'or. He et Abdolrahim [117] montrent également que le revêtement du cuivre nanoporeux par du nickel augmente la contrainte maximale en traction d'un facteur 1.7. L'augmentation de contrainte maximale est moins marquée dans leur cas probablement parce que la méthode qu'ils utilisent pour générer le revêtement n'induit pas d'effets de densification de la structure.

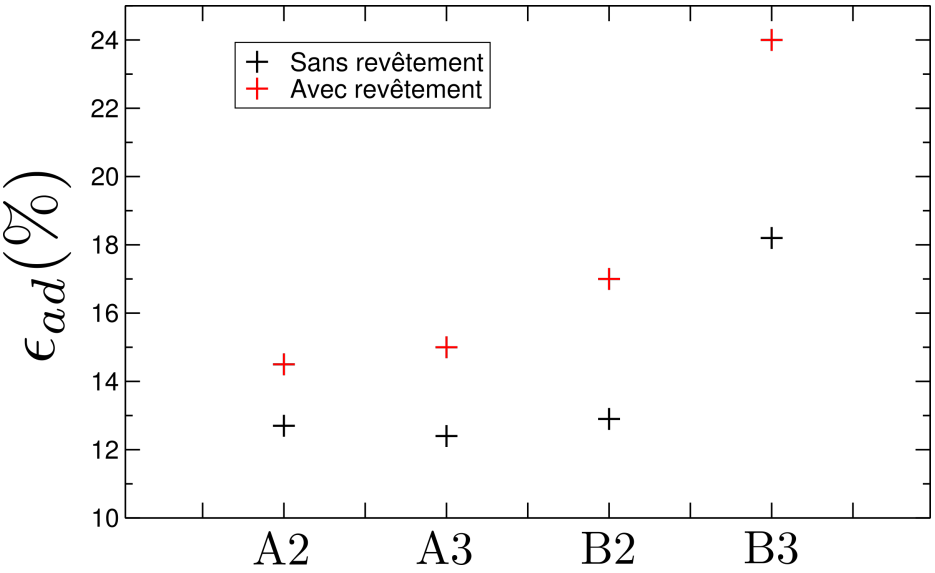


Figure. V.7 – Déformation à la transition d'adoucissement ϵ_{ad} pour différentes structures revêtues (rouge) et non revêtues (noir). Les mousses A1 ne sont pas représentées car leur courbe contrainte-déformation est atypique.

Notons qu'à la contrainte maximale, les ligaments sont déjà déformés plastiquement. Par la suite, toutes les structures subissent un adoucissement. Nous verrons qu'il correspond encore à la déformation plastique des ligaments, à la striction-vibration du coeur d'or et peut-être aussi à la fracture progressive et locale de la coquille de silicium. A partir d'un certain niveau de déformation que nous notons ϵ_{ad}, l'adoucissement est plus marqué (voir figure V.3, page 126). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, nous attribuons cette transition au début de la fracture des ligaments. La figure V.7 montre que le revêtement a pour effet d'augmenter la gamme de déformations plastiques en traction avant le début de la fracture des ligaments. L'augmentation de l'activité plastique est un signe d'augmentation de ductilité. Ces différentes analyses sont en très bon accord avec les travaux de L. He et N. Abdolrahim [117] qui ont également montré que le régime de plasticité avant la fracture est plus long pour les mousses revêtues. Cela est aussi en bon accord avec les résultats exposés dans le chapitre 2 montrant que la coquille de silicium amorphe délocalise la nucléation des dislocations dans le nanofil coeur-coquille Au-Si. En revanche, les travaux de simulation de Yildiz et al. [119] ne montrent pas d'augmentation particulière de la ductilité des structures d'or nanoporeux lorsqu'elles sont revêtues d'argent ou de platine, d'après leurs courbes contrainte-déformation. Ils montrent cependant que le revêtement augmente considérablement le

nombre de défauts d'empilement dans la structure et peut délocaliser la plasticité au sein des ligaments responsables de la fracture. Notons que dans notre cas également, l'augmentation de ϵ_{ad} semble être due à la délocalisation de la plasticité dans l'ensemble de la structure comme nous le verrons dans la suite. On pourrait aussi penser que l'augmentation du diamètre des ligaments due au revêtement est en partie responsable de l'augmentation de la déformation plastique avant la rupture des ligaments, puisqu'il faudrait plus d'évènements plastiques pour cisailler complètement un ligament plus épais. Or, dans la section V.4.4.1, page 135, nous écartons cette hypothèse.

Le dernier régime (adoucissement plus rapide) correspond également à la fracture successive des ligaments comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent. Enfin, la déformation à laquelle les structures sont totalement fracturées est plus grande pour les mousses revêtues que pour les mousses non revêtues. Les valeurs de ces déformations sont reportées dans le tableau V.1.

Systèmes	A1 / A1	A2 / A2	A3 / A3	B2 / B2
Déformation à la fracture	48% />55%	27% / 41%	42% / >47%	32% / 50%

Tableau V.1 – Comparaison des déformations à la fracture totale des systèmes revêtus (jaune)/non revêtus (jaune et bleu). Pour les systèmes qui ne sont pas totalement fracturés, nous indiquons que la déformation à la fracture est supérieure à la déformation maximale simulée.

Compression L'allure générale des courbes contrainte-déformation des structures revêtues ressemble à celle des courbes des structures sans revêtement. En effet, on y retrouve une partie quasi-linéaire pendant laquelle la matière est déformée quasi-élastiquement. Vient ensuite une phase pendant laquelle la contrainte augmente doucement et qui est associée au régime d'écoulement proposé par Gibson et Ashby. Enfin, on voit qu'à plus haute déformation, la contrainte augmente de plus en plus vite. Cela est associé au régime de densification proposé par Gibson et Ashby. Il existe toutefois deux différences majeures entre les mousses revêtues et celles non revêtues. Premièrement, les contraintes sont ≈ 3 fois plus importantes pour les mousses revêtues. Cela est en partie expliqué par la présence de silicium amorphe qui est plus rigide et plus résistant que l'or. Nous montrerons en quoi le silicium est responsable du durcissement prononcé aux plus hautes déformation dans la section V.4.4.2. Deuxièmement, les déformations associées à la transition écoulement-densification pour les mousses revêtues sont comparées à celles des mousses non revêtues sur la figure V.8. Les points de transition ont été considérés comme étant les points à laquelle la dérivée seconde des courbes change de signe. On voit que la transition arrive à plus faible déformation pour les mousses revêtues. Cela est probablement expliqué par le fait que l'épaisseur du revêtement diminue la taille des pores. Ceux-ci s'effondrent donc après moins de déformation appliquée.

V.4.2 Contrainte à la limite élastique

Les valeurs de contrainte à la limite élastique σ^l calculées en traction et en compression des mousses A et B revêtues et non revêtues sont reportées sur la figure V.9. A gauche nous avons tracé l'évolution de σ^l en fonction de la densité relative des mousses non revêtues. A droite, en fonction du diamètre moyen des mousses sans le revêtement. Le revêtement a pour effet d'augmenter la contrainte à la limite élastique d'un facteur $\approx$ 2-4. Cela était attendu puisque le silicium amorphe est plus résistant que l'or. Pour comparaison, nous avons modélisé un nanofil d'or de 3 nm de diamètre et 3 nm de longueur orienté

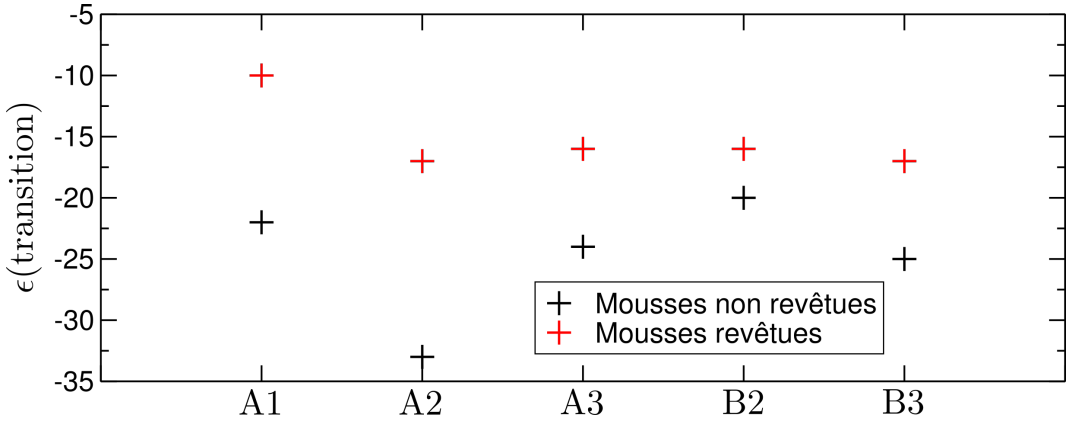


Figure. V.8 – Déformation à la transition écoulement-densification des mousses A-B avec et sans revêtement. Chaque point a été obtenu par un repérage manuel des changements de courbure des courbes contrainte-déformation.

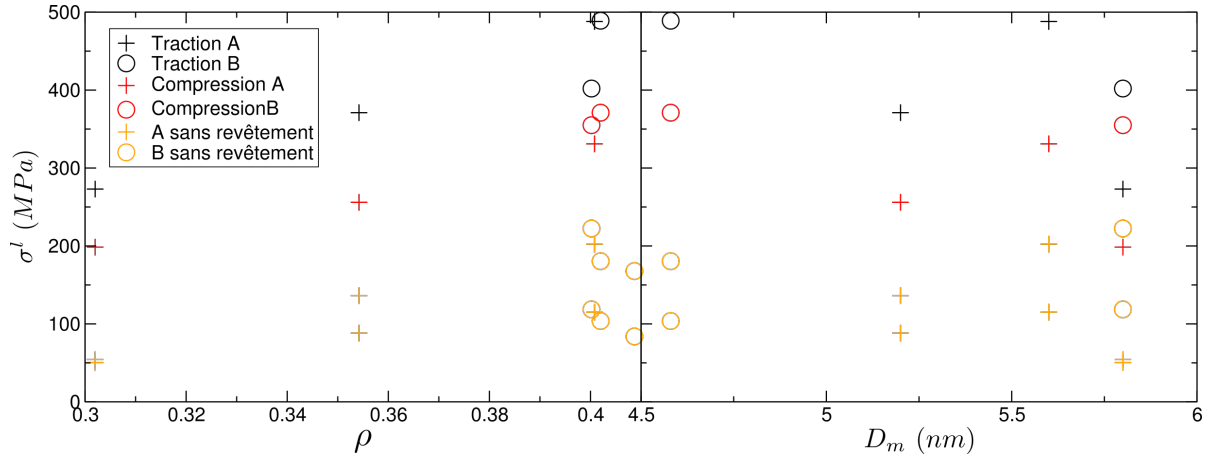


Figure. V.9 – Evolution de la contrainte à la limite élastique σ^l en fonction de la densité relative ρ (à gauche) et du diamètre moyen D_m (à droite) des structures sans revêtement

[100] et un nanofil de silicium amorphe possédant les mêmes caractéristiques de forme. La déformation en traction de ces structures indique une contrainte à la limite élastique de 1.2 et 3.5 GPa pour l'or et le silicium, respectivement.

V.4.3 Coefficient de Poisson plastique

L'évolution du coefficient de Poisson plastique ν_p en fonction de la déformation en traction et en compression pour les mousses A et B est représentée sur la figure V.10. En traction, le coefficient de Poisson décroit aux petites déformations, c'est à dire pendant la déformation avant le début de la fracture, contrairement aux mousses sans revêtement pour lesquelles ν_p est constant sur cette gamme de déformation. Ensuite, comme pour les mousses non revêtues, on retrouve une chute brutale de ν_p à une déformation proche de celles correspondant au début de la fracture. En compression, le coefficient de Poisson plastique est légèrement plus élevé pour les mousses revêtues. Dans les deux cas on retrouve une diminution de ν_p au début de la déformation puis une augmentation.

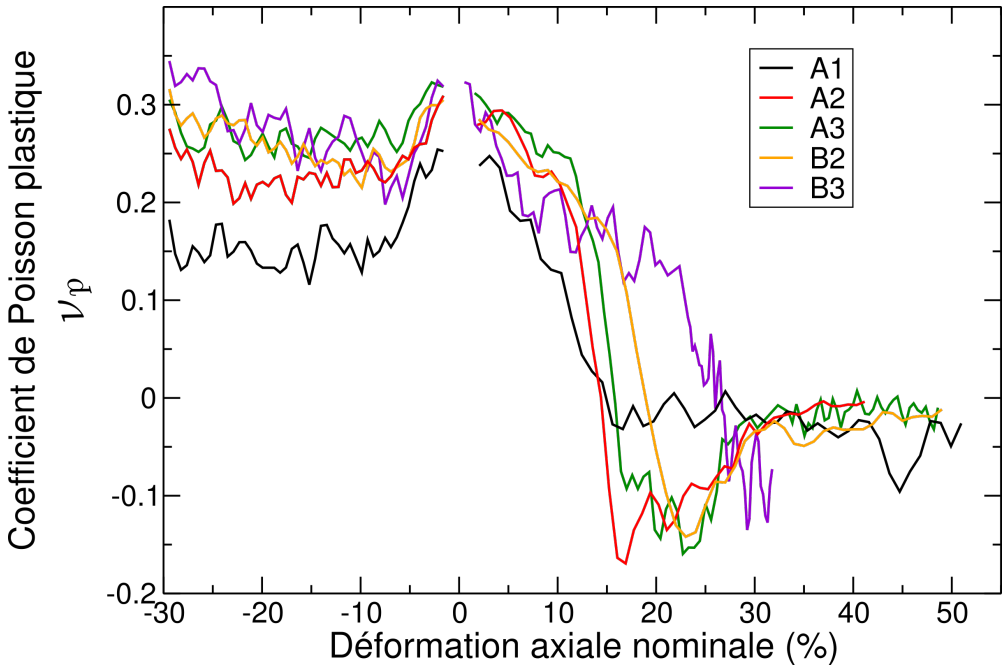


Figure. V.10 – Evolution du coefficient de Poisson plastique en fonction de la déformation en traction et en compression.

Nous pensons que les variations du coefficient de Poisson au cours de la déformation et l'influence du revêtement, tant en traction qu'en compression, sont difficilement interprétables au vu de la complexité de la structure, des différences entre les propriétés mécaniques de l'or et celles du silicium et des potentiels effets d'interface.

V.4.4 Mécanismes de déformation

V.4.4.1 Traction

Déformation plastique des ligaments De manière générale, les mécanismes de déformation des ligaments ont des points communs avec ceux des mousses non revêtues. En effet, concernant le coeur, on retrouve notamment des glissements multiples par nucléation (à l'interface AuSi) et propagation de dislocations partielles de Shockley dans des plans de type {111}. De plus, on retrouve souvent les trois étapes de la déformation des ligaments sans revêtement : cisaillement, striction délocalisée et striction-vibration.

Cependant, le revêtement semble avoir pour effet de délocaliser la plasticité en permettant par exemple la nucléation de dislocations aux noeuds. Nous analysons plus en détail la délocalisation dans la section *Dislocations*, page 135.

Les cisaillements importants dans le coeur des ligaments induisent des cisaillements dans la coquille de silicium et provoquent à terme la rupture locale de celle-ci (figure V.11). En effet, sur cette figure on voit que dès le début de la déformation, les premiers glissements de plans induisent une déformation importante de la coquille. Entre 10.3 et 14.2 %, suffisamment de dislocations ont été nucléées et propagées pour cisailler presque entièrement le ligament et provoquer la fracture totale de la coquille. La suite de

la déformation est associée à la striction-vibration de l'or décrite dans le chapitre précédent. Cette suite d'évènements est généralisable à une grande partie des ligaments de toutes les mousses présentées dans ce chapitre. En revanche, il est utile de préciser que les gammes de déformation présentées sur cette figure sont propres à ce ligament et que les mécanismes de déformation de tous les ligaments ne sont pas synchrones (ce qui explique d'ailleurs partiellement l'absence de signe de fragilité sur les courbes contrainte-déformation).

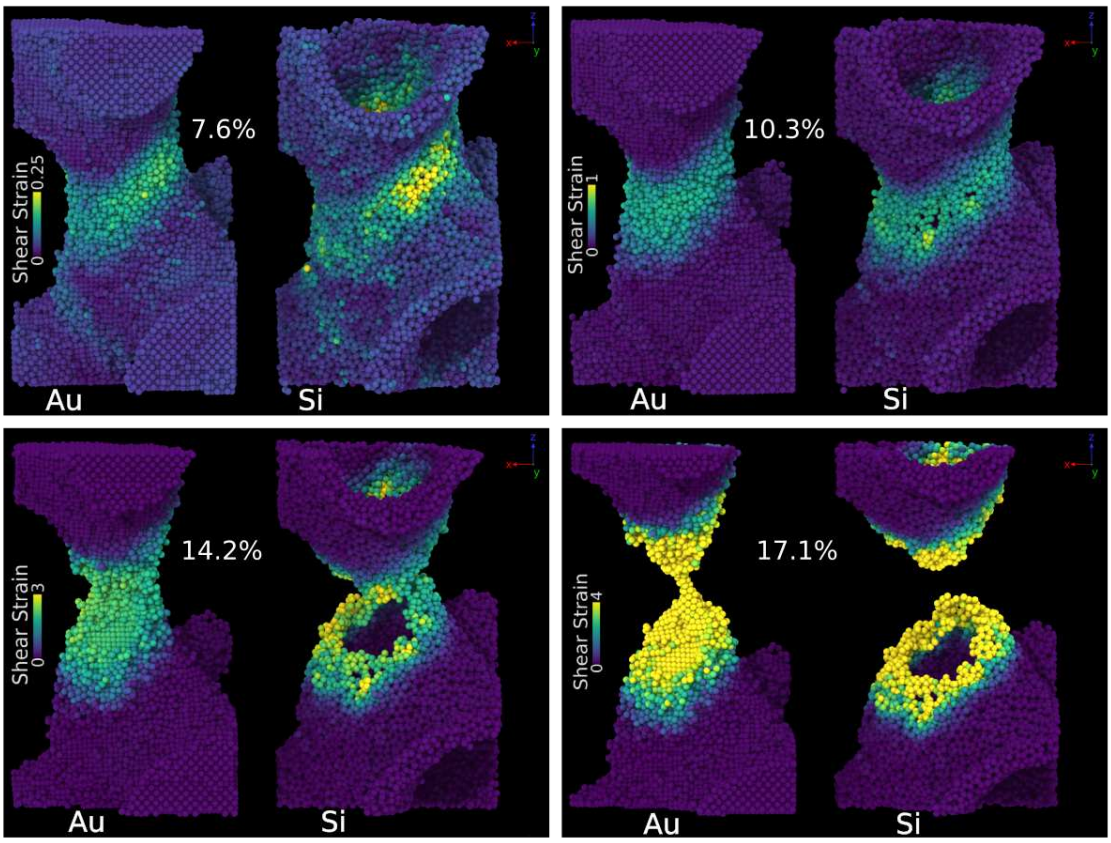


Figure. V.11 – Déformation de cisaillement du coeur d'or (à gauche sur les images) et de la coquille de silicium (à droite sur les images) d'un ligament, à différents niveaux de déformation de la mousse A2 en traction. La déformation de cisaillement (shear strain) utilisée pour la représentation des couleurs est calculée en comparant les positions atomiques entre la configuration d'intérêt et la configuration de référence, c'est à dire à $\epsilon = 0$. Plus précisément, pour chaque atome l'algorithme identifie au moins trois atomes voisins dans la configuration de référence, puis calcule les déplacements de l'atome par rapport à ses voisins dans la configuration d'intérêt. A partir de ces déplacements on peut extraire plusieurs tenseurs classiques en mécanique et notamment le tenseur de déformation, lequel contient la déformation de cisaillement.

Dans le chapitre 4 nous avons interprété l'adoucissement entre $\epsilon(\sigma_{max})$ et ϵ(début de fracture) comme étant la striction-vibration des ligaments sur le point de rompre. Pour les mousses revêtues, cet adoucissement est probablement aussi expliqué par la rupture de la coquille. Pour les ligaments les plus gros, les premières avalanches de dislocations suffisent souvent à rompre presque entièrement la coquille, ce qui adoucit certainement la contrainte nécessaire pour déformer le ligament bien que celui-ci soit toujours dans la phase 2 de la déformation ("striction délocalisée", cf chapitre précédent). Notons que la fracture de la coquille serait probablement limitée ou retardée pendant des tests expérimentaux puisque les

faibles vitesses de déformation permettraient aux atomes de silicium de diffuser, menant à une meilleure relaxation thermique et une meilleure accommodation géométrique de la coquille sur le ligament, comme discuté dans le chapitre 2.

Ces différentes analyses mettant en relation la déformation du coeur d'or et de la coquille de silicium sont cohérentes avec les résultats du chapitre 2. En effet, nous avons montré que la déformation de l'or et celle du silicium sont corrélées que ce soit par la formation de tranchées dans le cas d'une coquille "épaisse" (4.5 nm) ou par l'accomodation de la coquille plus fine (1 nm).

Nous avons également quantifié l'influence du diamètre des ligaments sur la déformation à leur rupture (figure V.12). La méthode appliquée pour obtenir chaque point est détaillée dans le chapitre précédent dans la section dédiée aux mécanismes de déformation en traction. Le diamètre choisi pour les ligaments revêtus est celui du coeur d'or sans le silicium. Même si le faible nombre de ligaments fournit une statistique discutable, il semblerait que le revêtement ait pour effet d'augmenter la déformation à laquelle les ligaments rompent. Cela indique qu'il y a nécessairement eu plus d'activités plastiques dans les ligaments avec le revêtement. Par la suite il faudrait faire ces analyses pour l'ensemble des systèmes que nous avons déformés.

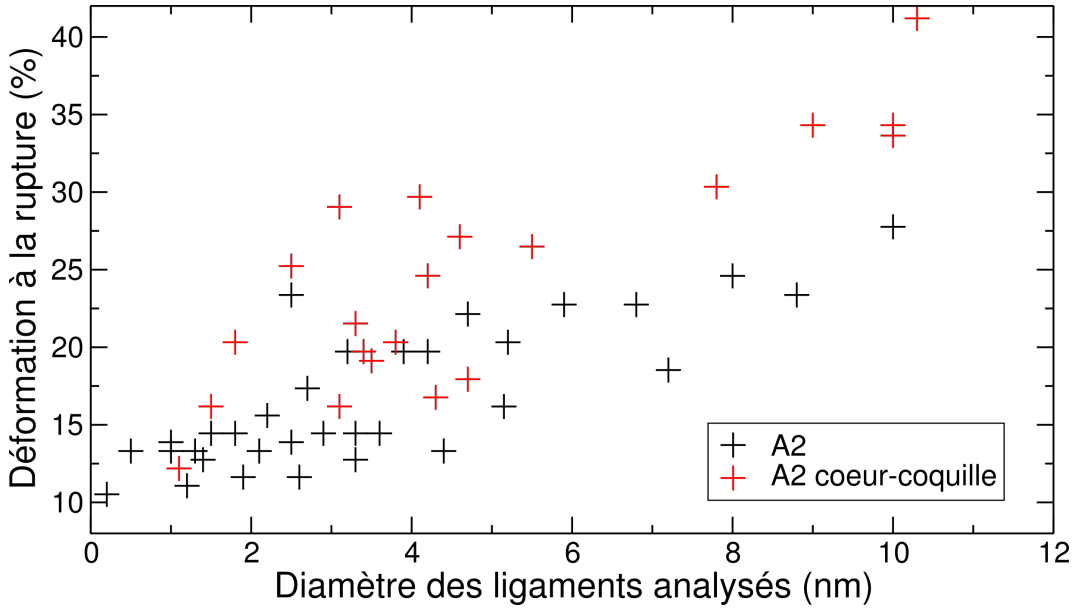


Figure. V.12 – Relation entre le diamètre des ligaments responsables de la fracture et la déformation à leur rupture, pour les mousses A2 avec (rouge) et sans (noir) revêtement. Le diamètre choisi pour les ligaments revêtus est celui du coeur d'or sans le silicium.

Dislocations Sur la figure V.13 nous avons représenté la densité de dislocations ϕ en fonction de la déformation pour les mousses A et B revêtues, en traction et en compression. La densité présentée ici correspond à la longueur de ligne totale de toutes les dislocations divisée par le volume de la phase d'or, que nous avons approximé au nombre d'atomes d'or multiplié par le volume atomique moyen ($4.07^3/4$ Å^3). En comparant avec les figures du chapitre 4, on voit que l'allure des courbes est similaire. On voit cependant que la densité de dislocations a été augmentée en moyenne d'un facteur ≈ 2 en traction au niveau du maximum. La densité de dislocations à la fin de la fracture est environ 4 fois plus importante que pour les mousses non revêtues. Pour les systèmes qui ne sont pas encore totalement fracturés, ϕ est également plus

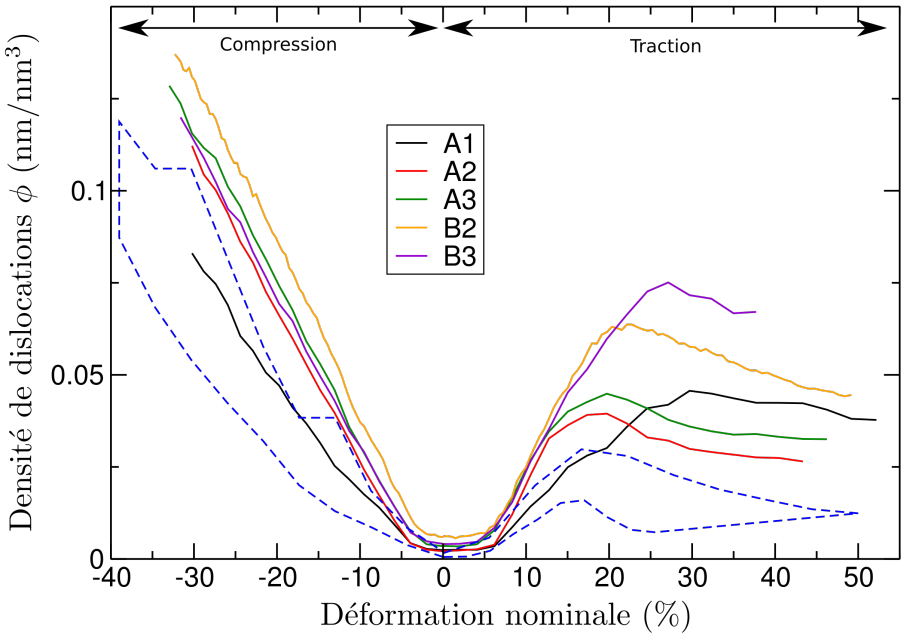


Figure. V.13 – Densité de dislocations en fonction de la déformation des mousses A et B revêtues, en traction et en compression. Les pointillés bleus représentent l'enveloppe des courbes de densités de dislocations des systèmes non revêtus (sans inclure B1).

important à la déformation maximale (en comparant à déformations égales entre les systèmes revêtus et non revêtus). Cela indique que la plasticité a été délocalisée en dehors du plan de fracture ce qui est cohérent avec l'étude des nanofils présentée dans le chapitre 2 montrant que le revêtement crée de nouveaux sites de nucléation de dislocations. Pour illustrer ce résultat, nous avons imagé les dislocations dans les structures B2 avec et sans revêtement (figure V.14). Visuellement, il est clair que le revêtement de silicium a pour effet de stocker davantage de dislocations en dehors du plan de la fracture.

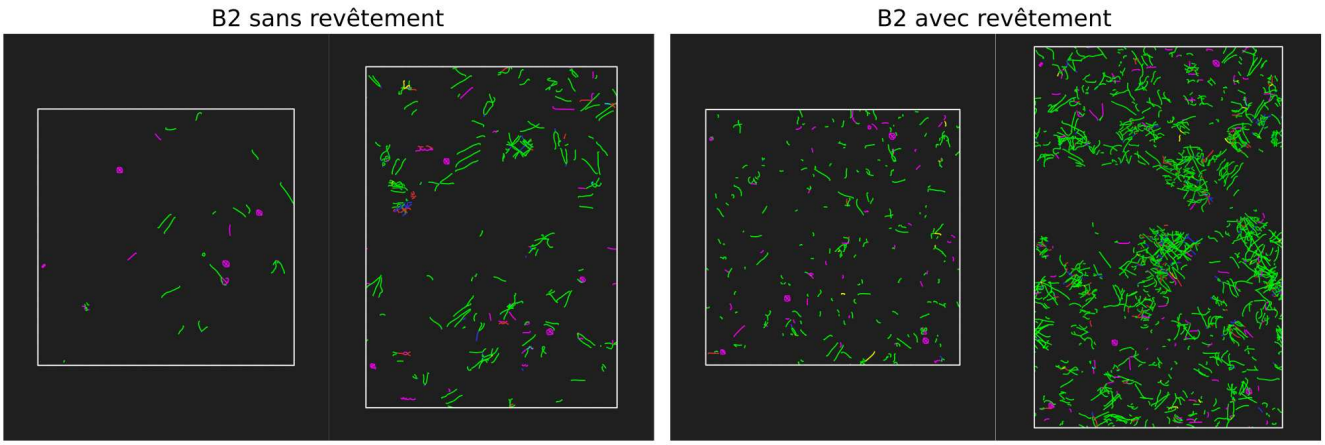


Figure. V.14 – Visualisation des lignes de dislocations des mousses B2 avec (bas) et sans (haut) revêtement dans leur état non déformé (gauche) et totalement fracturé (droite) en traction. Les lignes vertes, roses et bleues représentent des dislocations partielles de Shockley, stair-rod et parfaites, respectivement.

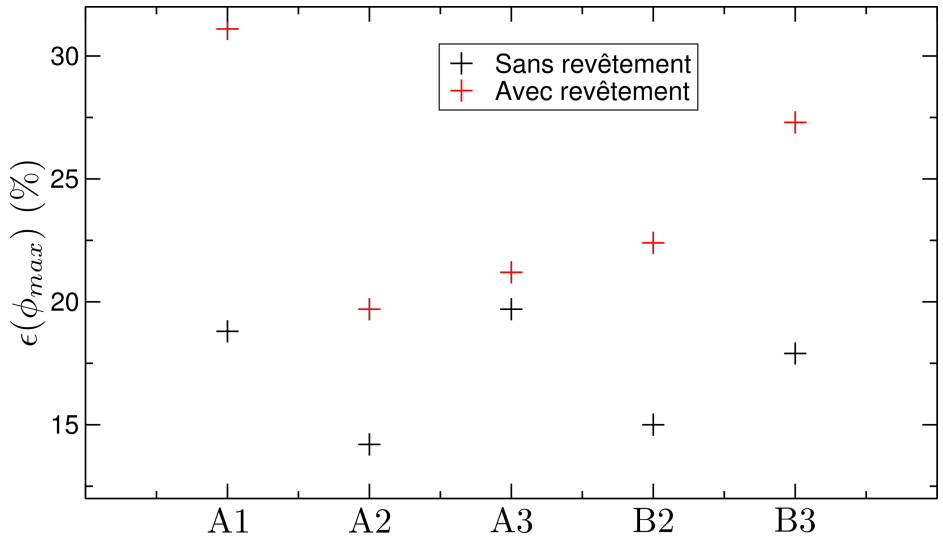


Figure. V.15 – Déformation correspondant au maximum de densité de dislocations pour les mousses A et B avec et sans revêtement.

La figure V.13 contient un autre résultat clé montrant que le revêtement a pour effet d'augmenter la ductilité en traction. En effet, nous avons vu dans le chapitre précédent que la déformation à ϕ_{max} correspond relativement bien à la déformation à laquelle la réaction en chaine de la fracture débute. Ces valeurs de déformation sont comparées entre les systèmes avec et sans revêtement sur la figure V.15. Nous voyons sur cette figure que, pour toutes les mousses, le revêtement tend à augmenter la déformation à laquelle démarre la fracture, conduisant à une augmentation de la ductilité. En effet, $\epsilon(\phi_{max})$, c'est à dire la déformation à laquelle la fracture est initiée, est augmentée d'un facteur ≈ 1.5 pour toutes les mousses sauf A3.

Pour conclure sur les mécanismes de déformation en traction, nous avons montré que le revêtement a pour effet principal d'augmenter la ductilité. Ceci a été mis en évidence par plusieurs analyses : Premièrement, une analyse des dislocations montre que le revêtement favorise la nucléation des dislocations en dehors du plan de la fracture. Ceci a pour effet notamment d'augmenter la déformation globale à laquelle le coeur des ligaments rompt. Deuxièmement, la déformation à laquelle le maximum de densité de dislocations est atteint (début de la rupture successive des ligaments) est plus élevée pour les structures revêtues. Cela va dans le sens des courbes contrainte-déformation indiquant un retard de la fracture pour les mousses revêtues. Enfin, la déformation à la fracture totale est plus élevée pour les mousses revêtues. Notons que les deux derniers points sont explicables par le premier.

V.4.4.2 Compression

De manière générale, les trois phases de la déformation ("élastique", écoulement, densification) sont associées aux mêmes mécanismes de déformation des ligaments que pour les mousses non revêtues. Dans cette section nous allons exposer quelques résultats montrant l'influence du revêtement.

Déformation plastique des ligaments La déformation plastique du coeur des ligaments est associée à des glissements de plan (111) aux ligaments et aux noeuds, comme pour les mousses non revêtues. A des déformations plus importantes, le silicium commence à avoir un effet visible. La figure V.16 illustre

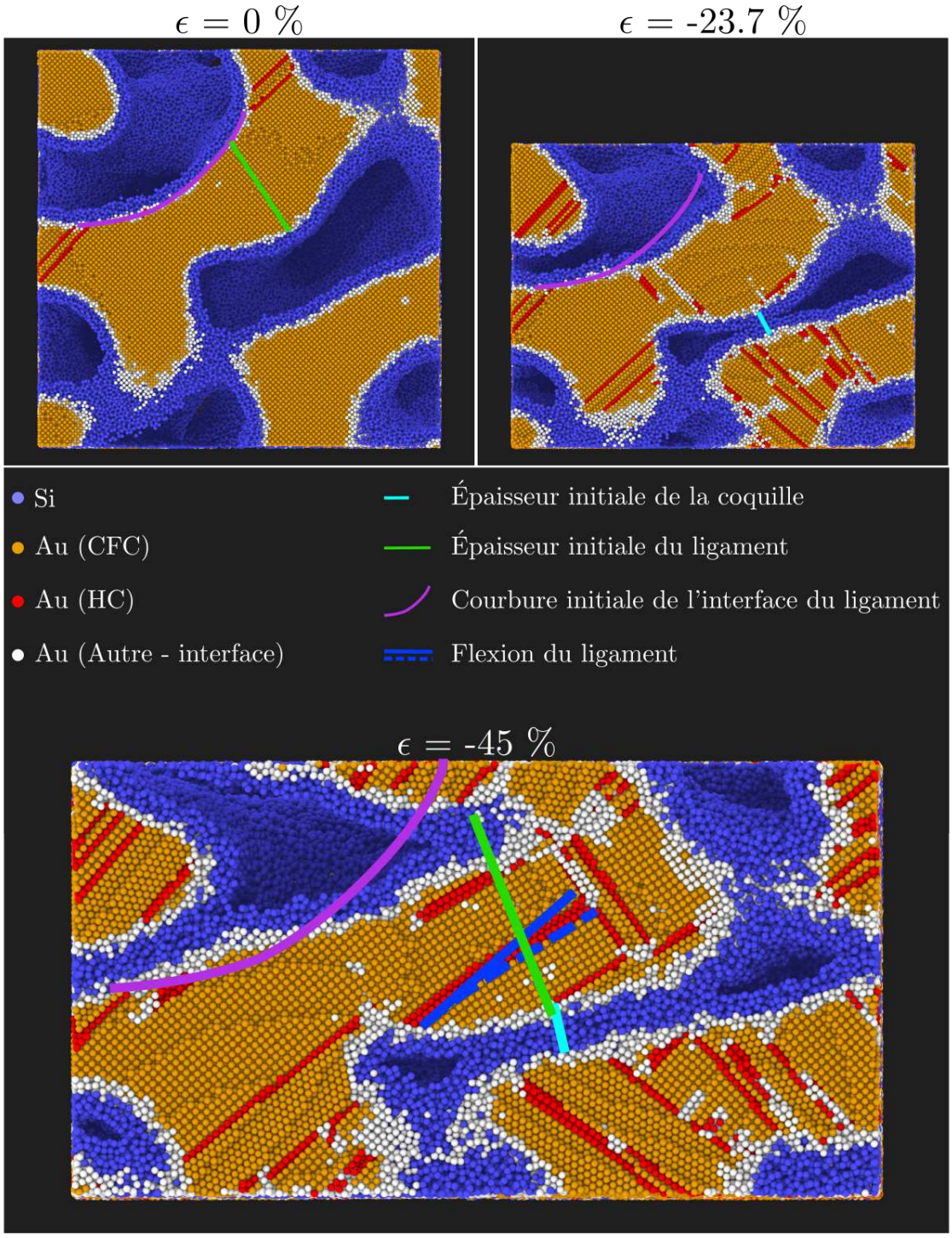


Figure. V.16 – Zooms sur les configurations de la mousse A2 revêtue. La déformation correspond essentiellement à la compression et la réorientation du coeur. La coquille de silicium semble incompressible en comparaison au coeur. Les atomes d'or dans les empilements CFC, HC et inconnus sont représentés en jaune, rouge et blanc, respectivement. Les atomes de silicium sont représentés en bleu.

plusieurs points importants et systématiques des mécanismes de déformation que nous avons analysés. Notons toutefois que notre analyse se base sur un ensemble limité de systèmes. Entre 0 et -23.7 %, on voit que le coeur d'or a été déformé de façon assez classique, c'est à dire par nucléation et propagation de dislocations, menant le plus souvent à la création de défauts d'empilement (rouge). On peut voir, entre autres, la formation de macles dans plusieurs systèmes de maclage. On voit également que les défauts d'empilement sont localisés à la fois au niveau des ligaments et au niveau des noeuds.

A -23.7 % deux ligaments entrent en contact. Nous avons indiqué le contact par une barre bleu ciel de longueur égale à l'épaisseur de la coquille du ligament supérieur plus celle du ligament inférieur. A -45 % on voit que la coquille de silicium n'a presque pas été déformée en compression au niveau du contact. En effet, la longueur de la barre bleu ciel qui est la même qu'à -23.7 % (mise à l'échelle de l'image) est toujours quasi-égale à l'épaisseur de la (double) coquille. Or à -45 %, trois éléments permettent de mettre en relief la déformation importante du coeur d'or. Premièrement, la courbe violette montre une importante réorientation du ligament. Celle-ci a été dessinée d'abord en suivant l'interface AuSi à 0 % puis en la reportant sur les deux autres figures sans la modifier (hormis pour la mise à l'échelle de la figure du bas). Deuxièmement, le ligament a été relativement comprimé dans l'axe de la barre verte. Toujours sur le même principe, la longueur de la barre verte est égale à l'épaisseur initiale (à 0 %) du ligament en partant du futur point de contact de la coquille suivant la direction orthogonale à l'interface. Nous avons reporté cette barre sur l'image à -45 %, laquelle montre que l'épaisseur du ligament a été réduite. Enfin, la barre bleu foncé et la courbe bleu foncé en pointillés montrent qu'il existe des zones où le ligament fléchit élastiquement. Cela peut être expliqué par le fait que le point de contact de la coquille agit comme un point d'appui rigide favorisant la compression du coeur un peu comme un indenteur. En bas à gauche des barres bleu foncé, la coquille n'est toujours pas en contact, donc la compression du coeur est moins importante.

Avec l'ensemble de ces considérations, on peut également expliquer pourquoi la courbure de l'interface du ligament change de signe en bas à gauche de la courbe violette aux plus hautes déformations. En effet, on voit une corrélation nette entre la zone de contact des deux ligaments et la courbure du ligament. Le silicium favorise la compression du ligament particulièrement à cet endroit, ce qui l'amincit et inverse la courbure. Pour bien comprendre le raisonnement exposé ici le lecteur peut s'imaginer appuyer sur un ballon de baudruche (glonflé) et voir la surface de celui-ci, initialement convexe, devenir localement concave.

Dislocations On voit sur la figure V.13 (page 136) qu'en compression, la gamme de densité de dislocations ($\approx$ 0-0.13 nm^{-2}) de 0 à -30 % de déformation pour $\rho = 0.4$ est en très bon accord avec les densités calculées dans les travaux de Yildiz et al. [118] ($\approx$ 0-0.15 nm^{-2}) de 0 à -30 % de déformation pour $\rho = 0.44$. L'écart de densité de dislocations en compression entre les mousses non revêtues et celles revêtues (facteur $\approx$ 1.2-1.5) est moins significatif qu'en traction (facteur $\approx$ 2-4). Ce résultat au premier abord surprenant est peut-être expliqué par le raisonnement suivant. Le revêtement a pour effet de créer plus de sites de nucléation de dislocations. En traction, la déformation des mousses non revêtues est effectuée par nucléation et propagation de dislocations au milieu des ligaments et est essentiellement localisée dans le plan de la fracture. Pour les mousses revêtues, davantage de dislocations sont nucléées au niveau des noeuds et sont délocalisées dans la structure, en dehors du plan de fracture. Ainsi, à déformation égale, la mousse revêtue stocke plus de dislocations. En compression, la nucléation des dislocations s'effectue déjà au niveau des ligaments et des noeuds pour les mousses non revêtues, et est déjà délocalisée dans la structure. Cela explique à la fois pourquoi la densité augmente plus vite qu'en traction et pourquoi le revêtement a moins d'effet sur le nombre de sites de nucléation activés en compression. En supplément,

nous présentons les lignes de dislocations présentes dans la mousse A2 avec et sans revêtement à -45 % de déformation (figure V.17). Alors que pour la traction, la différence visuelle est frappante en comparant

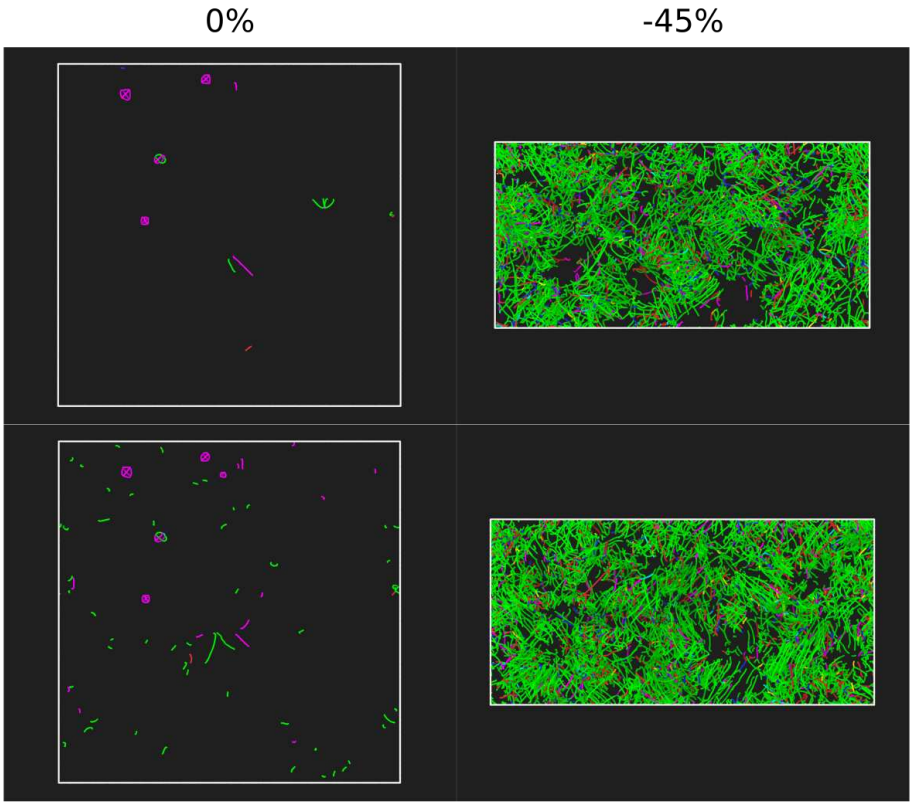


Figure. V.17 – Visualisation des lignes de dislocations dans les mousses A2 avec (droite) et sans (gauche) revêtement, dans leur état initial (haut) et déformé à -45 % (bas). Les lignes vertes, bleues et rose sont des dislocations partielles de Shockley, parfaites et stair-rod, respectivement.

la mousses revêtue et celle sans revêtement, pour la compression il est très difficile de déterminer quel système contient plus de dislocations que l'autre, à -45 %.

Pour conclure sur les mécanismes de déformation en compression, nous avons montré que la déformation du coeur ressemble à celle des mousses non revêtues, dans le sens où de nombreuses dislocations partielles de Shockley sont nucléées et propagées au niveau des ligaments, des noeuds et sans localisation particulière dans la structure. Nous avons montré également que le silicium oppose davantage de résistance à la déformation que l'or ce qui accentue la compression du coeur au niveau des points de contact entre les ligaments.

V.5 Conclusions

Ce chapitre avait pour objectif d'investiguer l'influence d'un revêtement de silicium amorphe épais d'1 nm sur les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux. En traction comme en compression, nous avons montré que le module d'Young des structures et la contrainte maximale supportées par les structures sont plus élevés pour celles revêtues. Cela était attendu puisque le silicium amorphe est plus rigide et

résistant que l'or.

En traction, le revêtement a pour principal effet d'augmenter la ductilité. En effet, celui-ci crée de nouveaux sites de nucléation des dislocations, en particulier en dehors du plan de fracture. Ce résultat est prouvé par une analyse visuelle des dislocations et par la densité de dislocations après la fracture qui est quatre fois plus élevée que pour les mousses non revêtues. La délocalisation de la plasticité en dehors du plan de fracture permet d'expliquer d'autres signes de l'augmentation de la ductilité. Par exemple, nous avons montré que la déformation à laquelle la contrainte chute est augmentée. Ou encore, la déformation à laquelle la densité de dislocations est maximale (correspondant à priori au début de la rupture en cascade des ligaments) est augmentée d'un facteur ≈ 1.5 pour les mousses revêtues. Nous avons également montré que la déformation à laquelle les systèmes sont totalement fracturés est plus élevée pour les structures revêtues.

En compression, nous avons montré que le revêtement a pour effet de diminuer la déformation à laquelle la transition écoulement-densification commence. Cela est probablement expliqué par le fait que la taille des pores est réduite. Nous avons également montré que le silicium, qui est plus rigide que l'or, n'est presque pas déformé en comparaison à l'or dont l'activité plastique est importante. Enfin, une analyse des dislocations montre que les densités de dislocations ne sont pas drastiquement plus élevées pour les systèmes revêtus que pour ceux non revêtus, en comparaison aux résultats de traction. Cela est expliqué par le fait que l'or nanoporeux est déjà très ductile en compression, c'est à dire que les dislocations sont nucléées dans l'ensemble de la structure. Ainsi, même si le revêtement crée de nouveaux sites de nucléation, la compression n'induit pas particulièrement plus de nucléations.

En perspective, il pourrait être intéressant de calculer le nombre de liaisons entre les atomes de silicium au cours de la déformation. En effet, en traction cela nous permettrait de vérifier s'il existe une corrélation entre la déformation à laquelle rompt la coquille de silicium et des points clés sur les courbes contrainte-déformation. En compression, cela nous permettrait de corréler la mise en contact des ligaments revêtus et la transition écoulement-densification apparente sur la courbe contrainte-déformation. Il faudrait faire l'ensemble des analyses montrées dans ce chapitre et celles proposées en perspectives pour l'ensemble des mousses afin d'obtenir à la fois des informations sur l'influence du revêtement mais également de la structure (ρ et D_m) sur les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux. Enfin, il serait intéressant d'étudier la plasticité de la coquille de silicium pendant la traction et la compression des structures. En effet, des analyses plus fines permettraient de mieux comprendre l'origine de la fracture de la coquille en traction et l'influence de cette fracture sur la déformation du coeur, par exemple.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier l'influence d'un revêtement dur sur les propriétés mécaniques de matériaux nanostructurés. Nous avons choisi l'or comme matériau de base et le silicium amorphe pour le revêtement. Nous avons dans un premier temps mené ces recherches pour des nanofils puis pour des structures nanoporeuses. Concernant les nanofils, dont la structure est la moins complexe des deux, une première étude effectuée au laboratoire avant la thèse a montré que le revêtement a pour effet de délocaliser la plasticité dans le coeur d'or. Afin d'apporter de nouveaux résultats, nous avons décidé d'étudier la tenue mécanique de la structure coeur-coquille pendant une déformation cyclique. Ensuite, nous nous sommes attelés à construire des modèles réalistes de l'or nanoporeux. Nous aurions pu essayer de collaborer avec d'autres équipes de recherche afin de générer les modèles atomistiques par la méthode de champ de phase ou par des reconstructions tomographiques. Cependant, la curiosité nous a poussé à développer notre propre méthode de modélisation qui s'avère être originale, réaliste et la première à n'utiliser que la dynamique moléculaire (à notre connaissance). Nous avons ensuite étudié le comportement mécanique de différentes structures générées par cette méthode. Enfin, nous avons étudié l'influence d'un revêtement de silicium amorphe sur les propriétés mécaniques de ces structures. Nous proposons dans les paragraphes suivants de rappeler les résultats clés obtenus pendant la thèse sur les différentes thématiques énoncées précédemment ainsi que de proposer des perspectives de recherche pour la suite.

Nanofils Afin d'explorer l'influence d'un revêtement amorphe sur les propriétés mécaniques d'un nanofil d'or, nous avons simulé dans un premier temps la déformation cyclique d'un nanofil d'or non revêtu pour référence. Nos calculs montrent que pendant les différents cycles, deux mécanismes sont alternés en traction et en compression : du maclage extensif et le glissement d'un plan unique qui cisaille fortement la structure. Au cours du cyclage, le nombre et la taille des défauts en surface créés par ces suites d'évènements plastiques augmentent. Nous avons ensuite simulé la déformation cyclique d'un nanofil coeur-coquille or-silicium. Nous avons montré que le revêtement a pour effet de délocaliser la nucléation des dislocations. En effet, le mismatch entre l'or et le silicium crée des défauts favorables à la nucléation. Ainsi, pendant la traction, la déformation du nanofil est homogène et tend à préserver la morphologie du

coeur. Après la compression, la morphologie semble également n'être que peu altérée. Au cours des cycles, les cisaillements du coeur engendrent le cisaillement de la coquille qui montre des signes de déformation irréversible comme la formation de tranchées. Nous avons également montré qu'en réduisant l'épaisseur de la coquille, l'effet de la délocalisation est moins marqué mais la morphologie de la coquille semble mieux s'adapter à celle du coeur pendant la déformation.

En perspective on pourrait analyser la déformation de nanofils coeur-coquille en faisant varier le diamètre du coeur et de la coquille. Il serait également utile d'étudier plus finement l'influence de la vitesse de formation notamment sur la formation des tranchées dans la coquille. On pourrait également imaginer la déformation d'une structure artificielle faite de nanofils en réseau, qui serait intermédiaire entre un nanofil et une structure nanoporeuse. Cela permettrait d'étudier les interactions entre ces nanofils lors de la déformation, en guise de simplification de la déformation de structures nanoporeuses d'or.

Méthode de génération des mousses Par différentes caractérisations structurales et mécaniques, nous avons montré que la méthode originale et relativement simple que nous avons développée permet de générer des modèles réalistes de l'or nanoporeux. Celle-ci consiste à simuler la démixtion de deux phases liquides rendues artificiellement immiscibles, en dynamique moléculaire. L'immiscibilité est rendue possible en construisant un potentiel sur mesure qui ne conserve que les interactions répulsives entre les deux espèces. Puis, une des deux phases est remplacée par une phase cristalline alors que l'autre est supprimée. Avec cette méthode, la densité relative et le diamètre moyen des structures sont aisément contrôlables.

Nous aimerions par la suite réaliser un code "tout-en-un" avec une interface graphique accessible par tous afin de simplifier la prise en main de la procédure. Cela semble possible et utile puisque l'ensemble de la méthode que nous avons développée nécessite seulement l'installation de LAMMPS et Python qui sont tous les deux libres de droits et massivement utilisés.

Or nanoporeux Les différents tests mécaniques simulés sur nos structures d'or nanoporeux montrent un très bon accord avec la littérature. En particulier, nous retrouvons le comportement fragile en traction et ductile en compression. Il existe peu de caractérisations expérimentales des mécanismes de déformation des ligaments mais les analyses que nous avons faites sont en très bon accord avec les autres travaux de simulation et avec certains travaux expérimentaux. Nous avons apporté des résultats nouveaux permettant de comprendre un peu mieux l'origine de la fragilité en traction, sur l'orientation et les mécanismes de déformation des ligaments et sur la transition écoulement-densification proposée par Gibson et Ashby pour la compression de matériaux hautement poreux. En particulier, nous avons montré que la fracture du premier ligament concentre la contrainte dans son plan orthogonal à la traction, favorisant la rupture en cascade des autres ligaments dans ce plan. Nous avons également montré que les ligaments s'orientent parallèlement et orthogonalement à l'axe de déformation en traction et en compression, respectivement. L'analyse des mécanismes de déformation que nous avons exposée montre que les ligaments sont déformés en traction de façon ductile en suivant une suite d'étapes assez bien définie (cisaillement d'un unique plan, striction délocalisée puis striction-vibration). En compression, nous avons montré que la transition écoulement-densification est associée à la mise en contact des ligaments qui crée une barrière à la propagation des dislocations via la formation de joints de grains.

En perspective, il serait particulièrement intéressant de focaliser l'étude sur les différences entre les résultats de simulation et expérimentaux. En particulier, il pourrait être judicieux d'analyser la déformation d'un système beaucoup plus grand que ceux que nous avons montrés dans cette thèse, afin de limiter les effets de taille constatés avec les petits modèles utilisés en dynamique moléculaire qui

contiennent peu de ligaments en comparaison aux structures expérimentales. Il serait également pertinent de poursuivre les analyses que nous avons commencées sur l'origine et la localisation de la fracture en traction. En effet, nous avons évoqué quelques pistes comme la variation spatiale de densité de matière suivant l'axe de traction et le transfert de contrainte d'un ligament à l'autre mais nous pensons qu'il existe d'autres facteurs permettant de donner une interprétation générale (variation 3D de la quantité de matière, orientation des ligaments, connectivité locale, courbure locale...). Pour la compression, nous souhaiterions approfondir l'étude de la transition écoulement-densification. Par exemple, il serait pertinent de développer un modèle reliant l'allure de la courbe contrainte-déformation et les mécanismes de déformation à l'échelle des ligaments. Nous pensons que le point de transition sur la courbe est associé à la mise en contact des ligaments et la création de joints de grains mais il faut apporter plus d'éléments quantitatifs pour développer un tel modèle.

Or nanoporeux revêtu Nous avons ensuite déformé ces mêmes structures revêtues de silicium amorphe. Nous avons montré qu'en traction, le revêtement a pour effet principal d'augmenter la ductilité en délocalisant la plasticité. Mais celui-ci est assez rapidement rompu pour cause de cisaillements intenses au niveau du coeur des ligaments. En compression, le revêtement occupe une partie du volume des pores, ce qui avance la transition écoulement-densification. Le contact entre les ligaments montre que le silicium forme une barrière rigide en comparaison à l'or, ce qui augmente fortement la contrainte nécessaire pour poursuivre la compression. Dans les deux cas (traction et compression), le silicium a pour effet d'augmenter fortement la résistance de la structure (facteur 2-4) alors qu'il ne représente environ qu'un tiers de la quantité de matière totale et est environ 7 fois plus léger que l'or.

En perspective, il serait intéressant d'optimiser le potentiel d'interactions Au-Si pour réduire le temps de calcul tout en gardant une bonne description de ces interactions. Cela permettrait d'augmenter la taille des systèmes, et d'avoir un nombre suffisant de ligaments pour étudier une gamme plus large de diamètre moyen des mousses. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de l'épaisseur du revêtement sur la déformation des mousses. En effet, dans le chapitre 2 nous avons montré que le revêtement épais délocalise plus la plasticité que le revêtement fin. Ainsi il est possible que la ductilité en traction augmente encore avec un revêtement plus épais. Puis, il faudrait essayer de déformer les structures avec plusieurs vitesses de déformation puisque certains mécanismes de déformation (notamment en traction) semblent dépendre de la relaxation thermique, qui est d'autant moins efficace que la vitesse de déformation est grande. Par ailleurs, il reste une partie importante du travail à effectuer sur l'analyse de la plasticité dans la coquille de silicium au cours de la déformation en traction et en compression. En particulier, il serait intéressant d'établir à quel niveau de déformation la coquille rompt localement, s'il existe une corrélation mécanique et temporelle entre la rupture de la coquille des différents ligaments, et quels sont les mécanismes qui conduisent à la fracture locale de la coquille. Enfin, nous souhaiterions étudier la réponse mécanique de structures nanoporeuses revêtues par d'autres composés comme de la silice ou du dioxide de titane, par exemple.

Références

[1] H. Gleiter. Nanostructured materials : basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48 :1–29, 2000.

[2] J. Greer and J. Th.M. De Hosson. Plasticity in small-sized metallic systems : intrinsic versus extrinsic size effect. *Progress in Materials Science*, 56 :654–724, 2011.

[3] Ian Mccue, Jonah Erlebacher, and Bernard Gaskey. Dealloying and dealloyed metals. *Annual Review of Materials Reasearch*, 46 :263–286, 2016.

[4] Periodictable. https://periodictable.com/Properties/A/LatticeConstants.an.html, 2019. [En ligne ; consulté le 7-mai-2019].

[5] Josh Kacher and I. M. Robertson. Quasi-four-dimensional analysis of dislocation interactions with grain boundaries in 304 stainless steel. *Acta Materialia*, 60(19) :6657–6672, 2012.

[6] D. Hull and D. J. Bacon. *Introduction to dislocations*. 1965.

[7] Z. X. Wu, Y. W. Zhang, and D. J. Srolovitz. Dislocation twin interaction mechanisms for ultrahigh strngth and ductility in nanotwinned metals. *Acta Materialia*, 57(15) :4508–4518, 2009.

[8] Romuald Béjaud. Formation et extension de macles de déformation dans des nanostructures cfc : Simulations numériques. *Thèse Université de Poitiers*, 2017.

[9] Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Gold, 2019. [En ligne ; consulté le 20-février-2019].

[10] Azom. https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=598. [En ligne ; consulté le 20-février-2019].

[11] Bin Wu, Andreas Heidelberg, and John J. Boland. Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires. *Nature Materials*, 4 :525–529, 2005.

[12] Jong-Hyun Seo, Harold S. Park, Youngdong Yoo, Tae-Yeon Seong, Ju Li, Jae-Pyoung Ahn, Bongsoo Kim, and In-Suk Choi. Origin of size dependency in coherent-twin-propagation-mediated tensile deformation of noble metal nanowires. *Nano Letters*, 13 :5112–5116, 2013.

[13] Guanshui Xu and Ali S. Argon. Homogeneous nucleation of dislocations loop under stress in perfect crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 80(9) :605–611, 2000.

[14] Subin Lee, Jiseong Im, Youngdong Yoo, Erik Bitzek, Daniel Kiener, Gunther Richter, Bongsoo Kim, and Sand Ho Oh. Reversible cyclic deformation mechanism of gold nanowires by twinning–detwinning transition evidenced from in situ TEM. *Nature Communications*, 5(3033), 2014.

[15] Matthew T. McDowell, Austin M. Leach, and Ken Gall. On the elastic modulus of metallic nanowires. *Nano Letters*, 8(11) :3613–3618, 2008.

[16] Harold S. Park, Wei Cai, Horacio D. Espinosa, and Hanchen Huang. Mechanics of crystalline nanowires. *MRS Bulletin*, 34(03) :178–183, 2009.

[17] Hristina Petrova, Jorge Perez-Juste, Zhenyuan Zhang, Jing Zhang, Tom Kosel, and Gregory V. Hartland. Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 16 :3957–3963, 2006.

[18] Brian Hyde, Horacio D. Espinosa, and Diana farkas. An atomistic investigation of elastic and plastic properties of au nanowires. *The Journal of The Minerals*, 57(9) :62–66, 2005.

[19] Jiankuai Diao, Ken Gall, and Martin L. Dunn. Atomistic simulation of the structure and elastic properties of gold nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 52 :1935–1962, 2004.

[20] Ken Gall, Jiankuai Diao, and Martin L. Dunn. The strength of gold nanowires. *Nano Letters*, 0(0) :A–F, 2004.

[21] Christopher R. Weinberger and Wei Cai. Plasticity of metal nanowires. *Journal of Materials Chemistry*, 22 :3277–3292, 2011.

[22] Chuang Deng and Frederic Sansoz. Enabling ultrahigh plastic flow and work hardening in twinned gold nanowires. *Nano Letters*, 9(4) :1517–1522, 2009.

[23] Xiao-Yu Sun, Yuanjie Xu, Gang-Feng Wang, Yuantong Gu, and Xi-Qiao Feng. Effects of surface atomistic modification on mechanical properties of gold nanowires. *Physics Letters A*, 379 :1893–1897, 2015.

[24] Yan-Bo Wang, Li-Feng Wang, Hannah J. Joyce, Qian Gao, Xiao-Zhou Liao, Yiu-Wing Mai, Hoe H. Tan, Jin Zhou, Simon P. Ringer, Hua-Jian Gao, and Chennupati Jagadish. Super deformability and Young's modulus of gaas nanowires. *Advanced Materials*, 23 :1356–1360, 2011.

[25] Yong Zhu, Feng Xu, Qingquan Qin, Wayne Y. Fung, and wei Liu. Mechanical properties of vapor-liquid-solid synthesized silicon nanowires. *Nano Letters*, 9(11) :3934–3939, 2009.

[26] S. K. Deb Nath and Sung-Gaun Kim. On the elastic, elastic-plastic properties of au nanowires in the range of diameter 1-200nm. *Journal of applied Physics*, 112(123522), 2012.

[27] J. W. Gibbs. *On the equilibrium of heterogeneous substances*. 3. 1878.

[28] Hanchen Huang and Helena VanSwygenhoven. Atomistic simulations of mechanics of nanostructures. *MRS Bulletin*, 34 :160–166, 2009.

[29] Harold S. Park, Ken Gall, and Jonathan A. Zimmerman. Deformation of fcc nanowires by twinning and slip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54 :1862–1881, 2006.

[30] Christopher R. Weinberger, Andrew T. Jennings, Keonwook Kang, and Julia R. Greer. Atomistic simulations and continuum modeling of dislocation nucleation and strength in gold nanowires. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60 :84–103, 2012.

[31] J. Wang, N.Li, O. Anderoglu, X. Zhang, A. Misra, J.Y. Huang, and J.P. Hirth. Detwinning mechanisms for growth twins in face-centered cubic metals. *Acta Materialia*, 58 :2262–2270, 2010.

[32] Harold S. Park, Ken Gall, and Jonathan A. Zimmerman. Shape memory and pseudoelasticity in metal nanowires. *Physical Review Letters*, 95(255504), 2005.

[33] N. Agraït, G. Rubio, and S. Vieira. Plastic deformation of nanometer-scale gold connective necks. *Physical Review Letters*, 74(20) :3995–3998, 1995.

[34] A. Stalder and U. Dürig. Study of plastic flow in ultrasmall Au contacts. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 14(2), 1996.

[35] Piotr E. Marszalek, William J. Greenleaf, Hongbin Li, Andres F. Oberhauser, and Julio M. Fernandez. Atomic force microscopy captures quantized plastic deformation in gold nanowires. *PNAS*, 97(12) :6282– 6286, 2000.

[36] Jong-Hyun Seo, Youngdong Yoo, Na-Young Park, Sang won Yoon, Hyoban Lee, Sol Han, Seok-Woo Lee, Tae-Yeon Seong, Seung-Cheol Lee, Kon-Bae Lee, Pil-Ryung Cha, Harold S. Park, Bongsoo Kim, and Jae-Pyoung Ahn. Superplasticity deformation of defect-free Au nanowires via coherent twin propagation. *Nano Letters*, 11(8) :3499–3502, 2011.

[37] Wuwei Liang and Min Zhou. Atomistic simulations reveal shape memory of fcc metal nanowires. *Physical Review B*, 73(115409), 2006.

[38] Martin E. Zoloff Michoff, Patricio Vélez, Sergio A. Dassie, and Ezequiel P. M. Leiva, editors. *Electrodeposited Nanowires and their Applications*. Chapter 5. IntechOpen, 2010.

[39] Sergei Vlassov, Boris Polyakov, Leonid M. Dorogin, Mikk Antsov, Magnus Mets, Madis Umalas, Rando Saar, Rünno Lõhmus, and Ilmar Kink. Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires : In situ bending tests. *Materials Chemistry and Physics*, pages 1–6, 2013.

[40] Sergei Vlassov, Boris Polyakov, Leonid M. Dorogin, Mikk Vahtrus, Magnus Mets, Mikk Antsov, Rando Saar, Alexey E. Romanov, Ants Lõhmus, and Rünno Lõhmus. Shape restoration effect in Ag−SiO_2 core−shell nanowires. *Nano Letters*, 14 :5201−5205, 2014.

[41] Julien Godet, Clarisse Furgeaud, Laurent Pizzagalli, and Michael J. Demkowicz. Uniform tensile elongation in Au-Si core-shell nanowires. *Extreme Mechanics Letters*, 8 :151–159, 2016.

[42] J. Shi, C. Mahr, M. M. Murshed, T. M. Gesing, A. Rosenauer, M. Bäumer, and A. Wittstock. Steam reforming of methanol over oxide decorated nanoporous gold catalysts : a combined *in situ* ftir and flow reactor study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(19) :8880–8888, 2017.

[43] L. H. Qian and M. W. Chen. Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation. *Applied Physics Letters*, 91(8) :083105, August 2007.

[44] Rong Li and K. Sieradzki. Ductile-brittle transition in random porous Au. *Physical Review Letters*, 68(8) :1168–1171, 1992.

[45] A. J. Forty. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gliding. *Nature*, 282 :597–598, 1979.

[46] Jonah Erlebacher, Michael J. Aziz, Alain Karma, Nikolay Dimitrov, and Karl Sieradzki. Evolution of nanoporosity in dealloying. *Nature*, 410(6827) :450–453, March 2001.

[47] A.M. Hodge, R.T. Doucette, M.M. Biener, J. Biener, O. Cervantes, and A.V. Hamza. Ag effects on the elastic modulus values of nanoporous Au foams. *Journal of Materials Research*, 24(04) :1600–1606, April 2009.

[48] D. Peckus, A. Chauvin, T. Tamulevicius, M. Juodenas, J. Ding, C.H. Choi, A.-A. El Mel, P.-Y. Tessier, and S. Tamulevicius. Polarization-dependent ultrafast plasmon relaxation dynamics in nanoporous gold thin films and nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 56 :225103, 2019.

[49] Yu-chen Karen Chen-Wiegart, Steve Wang, Yong S. Chu, Wenjun Liu, Ian McNulty, Peter W. Voorhees, and David C. Dunand. Structural evolution of nanoporous gold during thermal coarsening. *Acta Materialia*, 60(12) :4972–4981, July 2012.

[50] Ling-Zhi Liu, Xing-Long Ye, and Hai-Jun Jin. Interpreting anomalous low-strength and low-stiffness of nanoporous gold : Quantification of network connectivity. *Acta Materialia*, 118 :77–87, October 2016.

[51] Juergen Biener, Andrea M. Hodge, Joel R. Hayes, Cynthia A. Volkert, Luis A. Zepeda-Ruiz, Alex V. Hamza, and Farid F. Abraham. Size Effects on the Mechanical Behavior of Nanoporous Au. *Nano Letters*, 6(10) :2379–2382, October 2006.

[52] Erkin Seker, Michael Reed, and Matthew Begley. Nanoporous Gold : Fabrication, Characterization, and Applications. *Materials*, 2(4) :2188–2215, December 2009.

[53] Monika M. Biener, Juergen Biener, Andre Wichmann, Arne Wittstock, Theodore F. Baumann, Marcus Bäumer, and Alex V. Hamza. Ald functionalized nanoporous gold : Thermal stability, mechanical properties, and catalytic activity. *Nano Letters*, 11 :3085–3090, 2011.

[54] D.A. Porter and K.E. Easterling, editors. *Phase transformations in metals and alloys*. 1981.

[55] Y. Kwon, K. Thornton, and P. W. Voorhees. The topology and morphology of bicontinuous interfaces during coarsening. *EPL (Europhysics Letters)*, 86(4) :46005, May 2009.

[56] Yongwoo Kwon, K. Thornton, and P.W. Voorhees. Morphology and topology in coarsening of domains via non-conserved and conserved dynamics. *Philosophical Magazine*, 90(1-4) :317–335, 2010.

[57] K.R. Mangipudi, E. Epler, and C.A. Volkert. Topology-dependent scaling laws for the stiffness and strength of nanoporous gold. *Acta Materialia*, 119 :115–122, October 2016.

[58] Xiao-Yu Sun, Guang-Kui Xu, Xiaoyan Li, Xi-Qiao Feng, and Huajian Gao. Mechanical properties and scaling laws of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics*, 113(2) :023505, January 2013.

[59] O. Zinchenko, H.A. De Raedt, E. Detsi, P.R. Onck, and J.T.M. De Hosson. Nanoporous gold formation by dealloying : A Metropolis Monte Carlo study. *Computer Physics Communications*, 184(6) :1562–1569, June 2013.

[60] Bao-Nam Dinh Ngô, Alexander Stukowski, Nadiia Mameka, Jürgen Markmann, Karsten Albe, and Jörg Weissmüller. Anomalous compliance and early yielding of nanoporous gold. *Acta Materialia*, 93 :144–155, July 2015.

[61] K.R. Mangipudi, V. Radisch, L. Holzer, and C.A. Volkert. A FIB-nanotomography method for accurate 3d reconstruction of open nanoporous structures. *Ultramicroscopy*, 163 :38–47, April 2016.

[62] Yu-chen Karen Chen, Yong S. Chu, JaeMock Yi, Ian McNulty, Qun Shen, Peter W. Voorhees, and David C. Dunand. Morphological and topological analysis of coarsened nanoporous gold by x-ray nanotomography. *Applied Physics Letters*, 96(4) :043122, January 2010.

[63] H. Rösner, S. Parida, D. Kramer, C. A. Volkert, and J. Weissmüller. Reconstructing a Nanoporous Metal in Three Dimensions : An Electron Tomography Study of Dealloyed Gold Leaf. *Advanced Engineering Materials*, 9(7) :535–541, July 2007.

[64] A. Prakash, M. Hummel, S. Schmauder, and E. Bitzek. Nanosculpt : A methodology for generating complex realistic configurations for atomistic simulations. *MethodsX*, 3 :219–230, 2016.

[65] T. John Balk, Chris Eberl, Ye Sun, Kevin J. Hemker, and Daniel S. Gianola. Tensile and compressive microspecimen testing of bulk nanoporous gold. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 61(12) :26–31, December 2009.

[66] Juergen Biener, Andrea M. Hodge, and Alex V. Hamza. Microscopic failure behavior of nanoporous gold. *Applied Physics Letters*, 87(12) :121908, September 2005.

[67] Dongyun Lee, Xiaoding Wei, Xi Chen, Manhong Zhao, Seong.C. Jun, James Hone, Erik G. Herbert, Warren C. Oliver, and Jeffrey W. Kysar. Microfabrication and mechanical properties of nanoporous gold at the nanoscale. *Scripta Materialia*, 56(5) :437–440, March 2007.

[68] C. A. Volkert, E. T. Lilleodden, D. Kramer, and J. Weissmüller. Approaching the theoretical strength in nanoporous Au. *Applied Physics Letters*, 89(6) :061920, August 2006.

[69] Jianzhong Zhu, Erkin Seker, Hilary Bart-Smith, Matthew R. Begley, Robert G. Kelly, Giovanni Zangari, Whye-Kei Lye, and Michael L. Reed. Mitigation of tensile failure in released nanoporous metal microstructures via thermal treatment. *Applied Physics Letters*, 89(13) :133104, September 2006.

[70] Diana Farkas, Alfredo Caro, Eduardo Bringa, and Douglas Crowson. Mechanical response of nanoporous gold. *Acta Materialia*, 61(9) :3249–3256, May 2013.

[71] Carlos J. Ruestes, Diana Farkas, Alfredo Caro, and Eduardo M. Bringa. Hardening under compression in Au foams. *Acta Materialia*, 108 :1–7, April 2016.

[72] Nicolas J. Briot, Tobias Kennerknecht, Christoph Eberl, and T. John Balk. Mechanical properties of bulk single crystalline nanoporous gold investigated by millimetre-scale tension and compression testing. *Philosophical Magazine*, 94(8) :847–866, March 2014.

[73] Nadiia Mameka, Ke Wang, Jürgen Markmann, Erica T. Lilleodden, and Jörg Weissmüller. Nanoporous gold - Testing macro-scale samples to probe small-scale mechanical behaviour. *Materials Research Letters*, 4(1) :27–36, 2015.

[74] Phillip Ahn and Oluwaseyi Balogun. Elastic characterization of nanoporous gold foams using laser based ultrasonics. *Ultrasonics*, 54 :795–800, 2014.

[75] Anant Mathur and Jonah Erlebacher. Size dependence of effective Young's modulus of nanoporous gold. *Applied Physics Letters*, 90(6) :061910, February 2007.

[76] Nadiia Mameka, Jürgen Markmann, Hai-Jun Jin, and Jörg Weissmüller. Electrical stiffness modulation-confirming the impact of surface excess elasticity on the mechanics of nanomaterials. *Acta Materialia*, 76 :272–280, 2014.

[77] Ling-Zhi Liu and Han-Jun Jin. Scaling equation for the elastic modulus of nanoporous gold with fixed network connectivity. *Applied Physics Letters*, 110(211902), 2017.

[78] Nilesh Badwe, Xiying Chen, and Karl Sieradzki. Mechanical properties of nanoporous gold in tension. *Acta Materialia*, 129 :251–258, May 2017.

[79] Shaofeng Sun, Xiying Chen, Nilesh Badwe, and Karl Sieradzki. Potential-dependant dynamic of fracture of nanoporous gold. *Nature Materials*, 14(9) :894–898, 2015.

[80] Lukas Lührs, Celal Soyarslan, Jürgen Markmann, Swantje Bargmann, and Jörg Weissmüller. Elastic and plastic Poisson's ratios of nanoporous gold. *Scripta Materialia*, 110 :65–69, January 2016.

[81] M Hakamada and M Mabuchi. Mechanical strength of nanoporous gold fabricated by dealloying. *Scripta Materialia*, 56(11) :1003–1006, June 2007.

[82] Andrea M. Hodge, Joel R. Hayes, Jose A. Caro, Juergen Biener, and Alex V. Hamza. Characterization and mechanical behavior of nanoporous gold. *Advanced Engineering Materials*, 8(9) :853–857, 2006.

[83] Han-Jun Jin, Lilia Kurmanaeva, Jörg Schmauch, Harald Rösner, Yulia Ivanisenko, and Jörg Weissmüller. Deforming nanoporous metal : Role of lattice coherency. *Acta Materialia*, 57 :2665–2672, 2009.

[84] J. Biener, A. M. Hodge, and A. V. Hamza, editors. *Micro and nano mechanical testing of materials and devices*. Lawrence Livermore National Laboratory, 2007.

[85] L.J. Gibson and M.F. Ashby, editors. *Cellular solids : structure and properties*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.

[86] Nadiia Mameka, Jürgen Markmann, and Jörg Weissmüller. On the impact of capillarity for strength at the nanoscale. *Nature Communications*, 8(1976), 2017.

[87] R. Dou and B. Derby. Deformation mechanisms in gold nanowires and nanoporous gold. *Philosophical Magazine*, 91 :1070–1083, 2011.

[88] Kaixiong Hu, Markus Ziehmer, Ke Wang, and Erica T. Lilleodden. Nanoporous gold : 3d structural analyses of representative volumes and their implications on scaling relations of mechanical behaviour. *Philosophical Magazine*, 96(32-34) :3322–3335, 2016.

[89] Xi-Qiao Feng, Re Xia, Xide Li, and Bo Li. Surface effects on the elastic modulus of nanoporous materials. *Applied Physics Letters*, 94(1) :011916, January 2009.

[90] G. Simmons and H. Wang. *Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties : a handbook, second edition*. Cambridge, 1971.

[91] D.R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and Physics*. Ann Arbor, 1991.

[92] John Wiley and Inc sons, editors. *Introuction to solid state physics, eighth ed*. New York, 2005.

[93] Seunghwa Ryu, Christopher R Weinberger, Michael I Baskes, and Wei Cai. Improved modified embedded-atom method potential for gold ans silicon. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17(7), 2009.

[94] Arthur France-Lanord, Etienne Blandre, Tristan Albaret, Samy Merabia, David Lacroix, and Konstantinos Termentzidis. Atomistic amorphous/crystalline interface modelling for superlattices and core/shell nanowires. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(5), 2014.

[95] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High-energy x-ray diffraction study of pure amorphous silicon. *Physical Review B*, 60(19), 1999.

[96] Khalid Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss. High resolution radial distribution function of pure amorphous silicon. *Physical Review Letters*, 82(3640), 1999.

[97] Qing-Jie Li, Ju Li, Zhi-Wei Shan, and Evan Ma. Surface rebound of relativistic dislocations directly and efficiently initiates deformation twinning. *Physical Review Letters*, 117(165501), 2016.

[98] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with Ovito-the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1) :015012, January 2010.

[99] Reza Rezaei and Chuang Deng. Pseudoelasticity and shape memory effects in cylindrical fcc metal nanowires. *Acta Materialia*, 132 :49–56, 2017.

[100] Niaz Abdolrahim, David F. Bahr, Benjamin Revard, Cassandra Reilly, Jia Ye, T. John Balk, and Hussein M. Zbib. The mechanical response of core-shell structures for nanoporous metallic materials. *Philosophical Magazine*, 93(7) :736–748, March 2013.

[101] S. Brochard, P. Hirel, L. Pizzagalli, and J. Godet. Elastic limit for surface step dislocation nucleation in face-centered cubic metals : Temperature and step height dependence. *Acta Materialia*, 58(12) :4182–4190, 2010.

[102] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12) :7983–7991, June 1986.

[103] Alexander Stukowski. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals. *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 66(3) :399–407, 2014.

[104] Takeshi Fujita, Li-Hua Qian, Koji Inoke, Jonah Erlebacher, and Ming-Wei Chen. Three-dimensional morphology of nanoporous gold. *Applied Physics Letters*, 92(25) :251902, June 2008.

[105] Douglas A. Crowson, Diana Farkas, and Sean G. Corcoran. Mechanical stability of nanoporous metals with small ligament sizes. *Scripta Materialia*, 61(5) :497–499, September 2009.

[106] Ye Sun and T. John Balk. A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking. *Scripta Materialia*, 58(9) :727–730, May 2008.

[107] S. Parida, D. Kramer, C. A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher, and J. Weissmüller. Volume Change during the Formation of Nanoporous Gold by Dealloying. *Physical Review Letters*, 97(3), July 2006.

[108] Juergen Biener, Andrea M. Hodge, Alex V. Hamza, Luke M. Hsiung, and Joe H. Satcher. Nanoporous Au : A high yield strength material. *Journal of Applied Physics*, 97(2) :024301, January 2005.

[109] Carlos J. Ruestes, Daniel Schwen, Emmanuel N. Millán, Emiliano Aparicio, and Eduardo M. Bringa. Mechanical properties of Au foams under nanoindentation. *Computational Materials Science*, 147 :154–167, May 2018.

[110] Lammps documentation (contrainte locale). https://lammps.sandia.gov/doc/compute_stress_atom.html, 2019. [En ligne ; consulté le 02-juillet-2019].

[111] Nathan Beets and Diana Farkas. Mechanical response of Au foams of varying porositiy from atomistic simulations. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 70(10) :2185–2191, 2018.

[112] Ye Sun, Jia Ye, Zhiwai Shan, Andrew M. Minor, and John Balk. The mechanical behavior of nanoporous gold thin films. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, 59(9) :54–58, 2007.

[113] Pan Liu, Xiao Wei, Shuangxi Song, Lihua Wang, Akihiko Hirata, Takeshi Fujita, Xiaoong Han, Ze Hang, and Mingwei Chen. Time-resolved atomic-scale observations of deformation and fracture of nanoporous gold under tension. *Acta Materialia*, 165 :99–108, 2019.

[114] J. P. Hirth and J. Lothe, editors. *Theory of dislocations, Second edition.* Krieger Publishing Company, 1982.

[115] A.M. Hodge, J. Biener, L.L. Hsiung, Y.M. Wang, A.V. Hamza, and J.H. Satcher. Monolithic nanocrystalline Au fabricated by the compaction of nanoscale foam. *Journal of Materials Research*, 20(03) :554–557, March 2005.

[116] Jiankuai Diao, Ken Gall, Martin L. Dunn, and Jonathan A. Zimmerman. Atomistic simulation of the yielding of gold nanowires. *Acta Materialia*, 54 :643–653, 2005.

[117] Lijie He and Niaz Abdolrahim. Deformation mechanisms and ductility enhancement in core-shell Cu@Ni nanoporous metals. *Computational Materials Science*, 150 :397–404, July 2018.

[118] Yunus Onur Yildiz and Mesut Kirca. Compression and shear behavior of ultrathin coated nanoporous gold : A molecular dynamics study. *Journal of Applied Physics*, 124(18), 2018.

[119] Yunus Onur Yildiz and Mesut Kirca. Effect of ultrathin coating on the tensile behavior of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics*, 122(8), 2017.

[120] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemistry and Physics*, 27 :1208, 1957.

[121] Asushi Shibuta, Shinji Sakane, Tomohiro Takaki, and Munekazu Ohno. Submicrometer-scale molecular dynamics simulation of nucleation and solidification from undercooled melt : Linkage between empirical interpretation and atomistic nature. *Acta Materialia*, 105 :328–337, 2016.

[122] Juan R. Perilla and Klaus Schulten. Physical properties of the hiv-1 capsidfrom all-atom molecular dynamics simulations. *Nature Communications*, 8(15959), 2017.

[123] Carlos-Andres Palma, Jonas Björk, Francesco Rao, Dirk Kühne, Florian Klappenberger, and Johannes V. Barth. Topological dynamics in supramolecular rotors. *Nano Letters*, 14(8) :4461–4468, 2014.

[124] Erik Bitzek, Pekka Koskinen, Franz Gäler, Michael Moseler, and Peter Gumbsch. Structural relaxation made simple. *Physical Review Letters*, 97(170201), 2006.

[125] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117 :1–19, 1995.

[126] M. I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46 :2727, 1992.

Annexe A

La simulation atomistique

La simulation atomistique est un outil pour décrire numériquement le comportement des atomes. En particulier, la dynamique moléculaire permet de résoudre les équations du mouvement des atomes à partir des forces qui s'exercent sur eux. Obtenir des simulations réalistes est un défi de taille essentiellement pour des raisons de performances numériques. En effet, les phénomènes caractéristiques de la dynamique des atomes au sein des matériaux sont les vibrations interatomiques. Il faut alors discrétiser la variable de temps pour que celle-ci rende compte de ces vibrations. L'intervalle de temps adapté est typiquement 1 femtoseconde pour les métaux. Il faudrait alors 10^{15} itérations pour simuler 1 seconde. De plus, en augmentant le nombre d'atomes, le nombre de degrés de liberté augmente et le temps de calculs à chaque itération aussi. Ainsi, les deux plus grandes limitations de la simulation atomistique sont la taille du modèle et le temps physique simulé. Cependant, les performances et les méthodes ont été améliorées depuis les années 1950 ce qui permet de faire des simulations de plus en plus pertinentes. En parallèle, les méthodes expérimentales permettent de synthétiser des matériaux de plus en plus petits. Ainsi les simulations atomistiques deviennent peu à peu sources de prédictions théoriques de plus en plus fiables et vérifiables expérimentalement.

A.1 Applications

La simulation numérique atomistique (dynamique moléculaire) nait dans les années 1950 avec l'apparition de l'informatique. Parmi les premiers articles notables il y a par exemple celui de B. J. Alder and T. E. Wainwright [120] dans lequel la transition de phase d'un système sphère dure de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes est étudiée. La simulation atomistique trouve désormais une application dans beaucoup de domaines. On peut citer de façon non exhaustive quelques études portant sur :

- la nucléation et la solidification du fer fondu sous-refroidi [121] avec environ 12 millions d'atomes sur environ 250 ps
- différentes propriétés de la capside du VIH-1 [122]. Environ 65 millions d'atomes ($70\times76\times121$ nm^3) sur 1 μs
- les propriétés mécaniques de l'or nanoporeux déformé par nanoindentation [71]. Environ 36 millions d'atomes ($120 \times 120 \times 40$ nm^3).
- la dynamique de rotors supramoléculaires [123]

A.2 Statique moléculaire

La statique moléculaire est une méthode de minimisation d'énergie d'un système en modifiant les coordonnées des atomes, sans temps associé aux déplacements. Il existe différentes méthodes itératives pour trouver le minimum local d'énergie : algorithme de la plus forte pente (steepest descent), Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) [124], méthode du gradient conjugué (conjugate gradient), par exemple. L'algorithme de la plus forte pente calcule pour chaque atome le gradient de l'énergie et le déplace dans une direction opposée au gradient afin de faire diminuer l'énergie. La méthode FIRE est une méthode de minimisation quasi-newtonienne. Elle comprend un timestep et des vitesses atomiques adaptatifs, ce qui induit une température. La méthode du gradient conjugué est souvent utilisée car elle fait converger l'énergie avec moins d'itérations que la méthode de plus forte pente. Mais elle est dans la plupart des cas plus coûteuse en temps de calcul. A chaque itération, le gradient de la force est calculé et combiné avec les informations de l'itération précédente pour déterminer la direction de recherche, qui est imposée perpendiculaire à celle de l'itération précédente.

A.3 Dynamique moléculaire

Alors que la statique moléculaire est une optimisation mathématique des coordonnées des atomes pour minimiser une quantité (l'énergie), la dynamique moléculaire (DM) est une méthode d'intégration des équations du mouvement de Newton. Elle nécessite l'introduction des concepts de temps et de température dans la simulation. Dans notre cas, c'est l'algorithme de Verlet dans le code LAMMPS [125] qui permet l'intégration. Le pas de temps choisi pour décrire finement les vibrations interatomiques vaut classiquement 1 fs pour les métaux. L'équation de Verlet est obtenue de la façon suivante. Un développement de Taylor permet d'écrire la position $\vec{r}$ de la particule i aux instant t+Δt et t-Δt :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t) = \vec{r_i}(t) + \Delta t\vec{r_i}'(t) + \frac{\Delta t^2}{2!}\vec{r_i}''(t) + \frac{\Delta t^3}{3!}\vec{r_i}'''(t) + O(\Delta t^4) \tag{A.1}$$

$$\vec{r_i}(t-\Delta t) = \vec{r_i}(t) - \Delta t\vec{r_i}'(t) + \frac{\Delta t^2}{2!}\vec{r_i}''(t) - \frac{\Delta t^3}{3!}\vec{r_i}'''(t) + O(\Delta t^4) \tag{A.2}$$

Les équations A.1 et A.2 donnent :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t) + \vec{r_i}(t-\Delta t) = 2\vec{r_i}(t) + \Delta t^2\vec{r_i}''(t) + O(\Delta t^4) \tag{A.3}$$

En se rappelant que la dérivée seconde de la position est l'accélération et en appliquant la 2ème loi de Newton, on obtient l'équation de Verlet :

$$\vec{r_i}(t+\Delta t) = 2\vec{r_i}(t) - \vec{r_i}(t-\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i}F_i(t) + O(\Delta t^4) \tag{A.4}$$

A.4 Potentiels interatomiques

En simulation atomistique, un potentiel est un objet mathématique permettant de calculer l'énergie potentielle de chaque atome du système dans un état donné. Il existe des potentiels de paire (Lennard-Jones, Morse...) et des potentiels dits à N-corps. Pour les métaux et les alliages métalliques, les potentiels Embedded-Atom Method (EAM) sont très utilisés. Ces potentiels permettent de calculer l'énergie d'une particule grace à un terme de paire et un terme qui prend en compte la densité électronique locale. L'énergie totale d'un atome i est

$$E_i = F_\alpha\left(\sum_{j\neq i}\rho_\beta(r_{ij})\right) + \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \tag{A.5}$$

où F est l'énergie d'immersion de l'atome en fonction de la densité électronique ρ, Φ est le potentiel de paire entre l'atome i de type α et l'atome j de type β et r_{ij} est la distance entre l'atome i et l'atome j. Pour des raisons de performances numériques, r_{ij} est contraint à être inférieur à une valeur seuil r_c. L'énergie totale du système est ensuite obtenue en sommant l'énergie de chaque atome :

$$E_{tot} = \sum_i E_i \tag{A.6}$$

Dans cette thèse nous avons également utilisé un potentiel MEAM (Modified EAM) [126]. Les potentiels MEAM contiennent des termes supplémentaires qui rendent comptent des forces angulaires.

A.4.1 Calcul de la température et de la pression

La température est calculée par des considérations thermodynamiques assez classiques faisant intervenir en particulier l'énergie cinétique des atomes. Dans certains ensembles thermodynamiques (voir section suivante), la température est imposée. C'est souvent le thermostat de Nosé-Hoover qui est utilisé pour la contrôler. Celui-ci est inclus dans les équations du mouvement par un terme d'amortissement :

$$m_i \overrightarrow{a_i}(t) = \overrightarrow{F_i} - \xi m_i \overrightarrow{v_i}(t) \tag{A.7}$$

La pression peut être calculée par l'équation du Viriel :

$$PV = Nk_BT + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \overrightarrow{r_i}.\overrightarrow{F_i} \right\rangle \tag{A.8}$$

avec P la pression totale maintenue constante avec cet ensemble thermodynamique, V le volume total, T la température, N le nombre d'atomes, k_b la constante de Boltzmann, $\vec{r_i}$ la position de l'atome i et $\vec{F_i}$ la force appliquée sur l'atome i.

A.4.2 Ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques découlent des conditions thermodynamiques que l'on impose dans une simulation. Ceux que nous avons utilisés dans cette thèse sont les suivants. Premièrement, l'ensemble micro-canonique (NVE) contient comme conditions de conserver la quantité de matière et l'énergie totale (cinétique + potentielle) au sein de la boite de simulation ainsi que le volume de celle-ci. Nous avons également utilisé l'ensemble canonique (NVT). Dans cet ensemble, ce sont la quantité de matière, le volume et la température qui sont maintenus constants. Notons que dans cette situation, l'énergie totale n'est pas conservée. Enfin, l'ensemble isotherme-isobare (NPT) contraint la quantité de matière, la pression et la température.

Annexe B

Optimisation du timestep

Les systèmes simulés dans cette thèse comportent un grand nombre d'atomes (4 à 7 millions) et le potentiel MEAM utilisé [126] est 5 à 10 fois moins rapide que le potentiel EAM de Baskes [102] pour décrire les interactions de certains métaux comme l'or. Ainsi, une optimisation du timestep est nécessaire pour gagner du temps de calcul. Cette optimisation peut être effectuée en augmentant progressivement le timestep d'une simulation dans l'ensemble NVE et en vérifiant que l'intégration des équations est stable, via la conservation de l'énergie.

Pour faire cette optimisation, nous nous sommes servis du NF-AuSi du chapitre 2 dont l'épaisseur de la coquille vaut 1 nm. A partir de sa configuration relaxée, nous avons dans un premier temps effectué une minimisation de l'énergie (gradients conjugués) de 10000 pas. Ensuite, nous avons effectué 4 runs successifs de 2 ns en augmentant progressivement le pas de temps. Sans distinguer la nature des atomes, nous avons tracé l'énergie totale du système divisée par le nombre d'atomes dans la boite de simulation en fonction du temps (figure B.1). On voit que pour un pas de temps de 2 fs, l'énergie par atome augmente

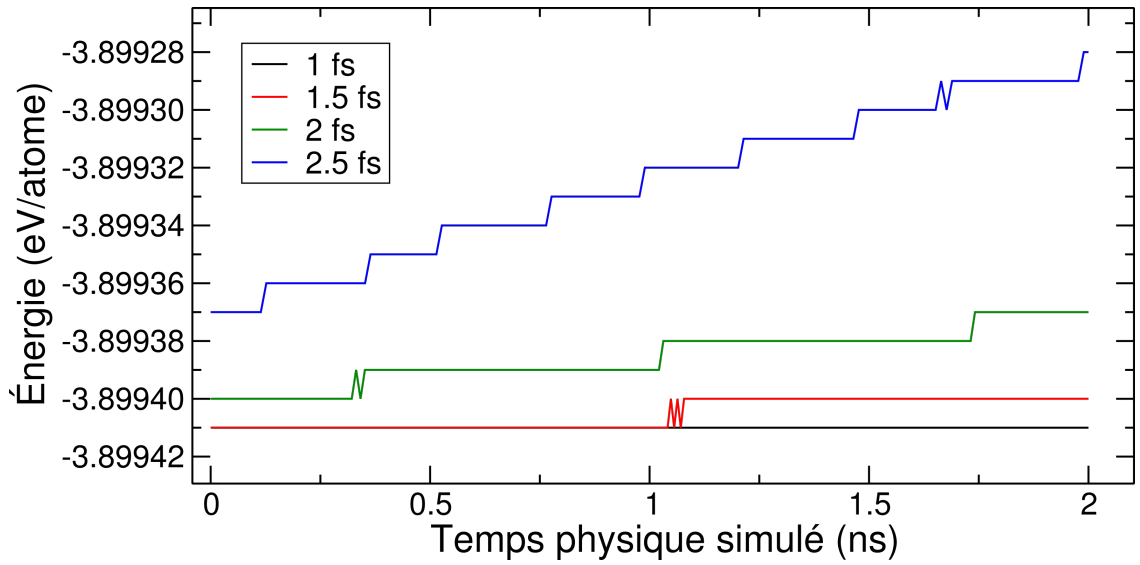


Figure. B.1 – Evolution de l'énergie totale d'un nanofil coeur-coquille en fonction du temps pour différents pas de temps.

d'environ 3×10^{-5} eV en 2 ns ce qui est correct (proche des incertitudes numériques). Pour comparaison avec les tests de déformation effectués dans cette thèse, 2 ns correspond à environ 20 % de déformation avec la vitesse de déformation que nous avons choisi (10^8 s^{-1}).

Résumé

Dans cette thèse nous avons étudié en détail les propriétés mécaniques de l'or sous forme de nanofils et de structures nanoporeuses revêtues ou non de silicium amorphe (a-Si). Ces travaux ont été effectués par dynamique moléculaire. Nous avons dans un premier temps étudié la déformation cyclique de nanofils d'or (NF-Au) et de nanofils coeur-coquille or-silicium amorphe (NF-AuSi). Ces simulations ont montré que le NF-Au est déformé au cours des cycles par deux mécanismes prépondérants : le maclage extensif puis le glissement d'un unique plan atomique. Le cyclage a pour effet d'altérer progressivement la morphologie de la structure en augmentant le nombre et la taille des défauts créés en surface. La déformation cyclique du NF-AuSi montre que le revêtement de a-Si délocalise la plasticité le long de la structure et permet de mieux conserver la morphologie initiale du coeur. Nous avons ensuite développé une méthode originale de génération de l'or nanoporeux. Cette méthode a été validée par la comparaison structurale et mécanique avec des résultats expérimentaux. Puis nous avons étudié la déformation en traction et en compression de différentes structures générées par cette méthode. Nous avons dans les deux cas mis en évidence les mécanismes de déformation des ligaments. En traction, nous avons apporté de nouveaux résultats permettant de mieux comprendre pourquoi l'or nanoporeux est fragile alors que l'or massif est ductile. En particulier, nous avons étudié comment s'opère la fracture en cascade des ligaments par transfert de contrainte entre ceux-ci. En compression nous avons entre autres montré que l'effondrement des pores et la création de joints de grains est responsable de l'augmentation de la contrainte à la transition écoulement-densification. Les simulations de traction et de compression des mêmes structures mais revêtues de silicium amorphe montrent plusieurs résultats intéressants. Par exemple, la résistance des structures est augmentée d'un facteur 2 à 4. De plus, le revêtement a pour effet de délocaliser la plasticité ce qui augmente la ductilité notamment en traction. En compression, la transition écoulement-densification est avancée probablement en raison de la diminution de la taille des pores causée par le revêtement.

Mots clés : Dynamique moléculaire, Or nanoporeux, Nanofils d'or, Silicium amorphe, Propriétés mécaniques, Nanostructures coeur-coquille

Summary

In this thesis we have studied in detail the mechanical properties of gold nanowires and nanoporous gold with and without an amorphous silicon coating (a-Si). This work was based on by molecular dynamics simulation. We first studied the cyclic deformation of gold nanowires (Au-NW) and gold-silicon core-shell nanowires (AuSi-NW). These simulations showed that the Au-NW is deformed during cyclic loading by two main mechanisms : extensive twinning and the slip of a single atomic plane. Cycling gradually alters the morphology of the structure by increasing the number and size of defects created on the surface. The cyclic deformation of the AuSi-NW shows that the a-Si coating delocalizes the plasticity along the structure and allows to better preserve the initial morphology of the core. We then developed an original method for generating nanoporous gold. This method was validated by structural and mechanical comparison with experimental results. Then we studied the tensile and compressive deformation of different structures generated by this method. In both cases, we have highlighted the deformation mechanisms of ligaments. In tension, our simulations have brought new results to better understand why nanoporous gold is brittle while bulk gold is ductile. In particular, we studied how the catastrophic failure of ligaments occurs by stress transfer between them. In compression we have shown, for example, that pore collapse and the creation of grain boundaries are responsible for the increase of stress at the transition from flow to densification. Tensile and compression tests simulations on the same structures but coated with amorphous silicon show several interesting results. For example, the strength of the structures is increased by a factor of 2 to 4. In addition, the coating has the effect of delocalizing the plasticity, which increases ductility, particularly in tension. In compression, the transition from flow to densification is advanced probably due to the decrease in pore size caused by the coating.

Keywords: Molecular dynamics, Nanoporous gold, Gold nanowires, Amorphous silicon, Mechanical properties, Core-shell nanostructures