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 : Mathématiques, informatique, matériaux, mécanique, énergétique, Poitiers
Secteur de recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :
Yen Fred Woguem

Étude par simulations à l'échelle atomique de joints de macle pour les propriétés mécaniques de films minces d'or nano-maclés

Directeur(s) de Thèse :
Sandrine Brochard, Pierre Godard

Soutenue le 21 novembre 2023 devant le jury

Jury :

Président	**Nicolas Combe**	Professeur, CEMES, Université Paul Sabatier, Toulouse
Rapporteur	**Philippe Carrez**	Professeur, UMET, Université de Lille
Rapporteur	**Emmanuel Clouet**	Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette
Membre	**Anny Michel**	Maîtresse de conférences, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Xavier Feaugas**	Professeur, LaSIE, Université de la Rochelle
Membre	**Julien Durinck**	Maître de conférences, Institut Pprime, Université de Poitiers

Pour citer cette thèse :
Yen Fred Woguem. *Étude par simulations à l'échelle atomique de joints de macle pour les propriétés mécaniques de films minces d'or nano-maclés* [En ligne]. Thèse Milieux denses et matériaux. Poitiers : Université de Poitiers, 2023. Disponible sur l'Intranet de l'Université de Poitiers <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 : MIMME

Domaine de recherche : Milieux Denses et Matériaux

Présentée par

Yen Fred WOGUEM

ÉTUDE PAR SIMULATIONS À L'ÉCHELLE ATOMIQUE DE JOINTS DE MACLE POUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE FILMS MINCES D'OR NANO-MACLÉS

Directeurs de thèse : **S. BROCHARD** & **P. GODARD**

Soutenue le 21 novembre 2023

JURY

E. CLOUET	Ingénieur de recherche, CEA Saclay	*Rapporteur*
P. CARREZ	Professeur, UMET, Université de Lille	*Rapporteur*
N. COMBE	Professeur, CEMES, Université de Toulouse	*Examinateur*
X. FEAUGAS	Professeur, LaSIE, Université de La Rochelle	*Examinateur*
A. MICHEL	Maître de Conférences, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*
J. DURINCK	Maître de Conférences, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*
S. BROCHARD	Professeure, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*
P. GODARD	Maître de Conférences, Institut P', Université de Poitiers	*Examinateur*

Remerciements

J'aimerai exprimer à travers ces faibles mots, ma profonde gratitude et reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué au succès de ce travail de thèse.

Les premières personnes que je vais remercier, sont celles sans qui ce travail n'aurait pas été possible : Sandrine Brochard, Pierre Godard, Julien Durinck et Pierre Olivier Renault.

Sandrine ça été un réel plaisir de travailler avec toi. Je ne te dirai jamais assez merci pour tout ce que tu as fait pour moi. Tu m'as fais confiance depuis le Cameroun, tu as été comme une maman pour moi, en m'enseignant beaucoup de valeurs par des conseils et par ta façon de faire. Merci pour ta patience, pour ta démarche pédagogique et ta disponibilité. J'ai beaucoup appris à tes côtés durant cette thèse pour ma future carrière : dans la rédaction des rapports, la communication des résultats incluant également la réponse aux questions, etc. Merci pour tous les documents que tu m'as donné pour me cultiver. Merci pour ton soutient indéfectible durant cette thèse. Merci pour tous les critiques, les corrections et les suggestions qui m'ont certainement aidé à grandir durant ces 36 mois de thèse.

Pierre travailler avec toi a été un pur bonheur, ça été une grâce pour moi. Merci pour tes conseils, ta disponibilité et ton soutien infaillible. Tu as travailler avec moi comme un papa, tu m'as toujours encouragé à bien faire mon travail et à donner le meilleur de moi. Merci pour la confiance depuis le Cameroun. Merci pour tous les conseils dans la rédaction des rapports, la communication des résultats et la réponse aux questions. Merci pour ta rigueur, ta démarche pédagogique et ton sens très élevé des critiques qui ont certainement été très bénéfique pour moi non seulement pour ces 36 mois de thèse mais aussi pour ma future carrière.

Julien merci pour ta présence et ta disponibilité durant cette thèse. Tu as donné beaucoup de ton temps pour cette thèse, j'aimerai t'exprimer ma profonde gratitude. Merci pour tous tes conseils, pour tous tes encouragements. Merci pour ton aide dans les codes de calculs et les

logiciels utilisés pour cette thèse. Merci pour ton apport dans l'interprétation des résultats de cette thèse. Merci pour la confiance depuis le Cameroun.

Pierre Olivier j'aimerai te dire merci pour ta contribution à la partie expérimentale de cette thèse. Merci pour les expériences à SOLEIL, merci pour l'interprétation des résultats. Merci pour tes conseils et les encouragements.

Je remercie tous les membres du jury : Philippe Carrez, Emmanuel Clouet, Nicolas Combe, Xavier Feaugas et Anny Michel, pour avoir trouvé du temps pour lire cette thèse et d'apporter leur contribution à ce travail.

Je remercie toute la direction du laboratoire de l'institut Pprime. Merci à la direction du département PMM (Physique et Mécanique des Matériaux) pour votre disponibilité et votre aide durant cette thèse. Merci à tous les membres du département PMM pour la très bonne ambiance dans ce département. Merci à toute l'équipe PDP (Physique des Défauts et de la Plasticité) pour votre accompagnement et les séminaires organisés pour doctorant au laboratoire. Merci Michel Drouet pour l'élaboration des échantillons. Merci Dominique Eyidi et Anny Michel pour les images MET des échantillons et les discussions sur les résultats.

Merci à Justine et à Béatrice pour votre disponibilité et votre accompagnement dans les démarches administratives.

Merci Marie-Noëlle, pour ton aide et ta disponibilité pour les problèmes informatiques.

Je remercie tous les doctorants du département PMM : Axel, Florient, Emmanuel, Thibault, Loïc, Razvan, Valentin, Fakhry, Charlélie, Karan, Shuhel, Nicolas, Mélanie, Mohamed, Sofia, Ugo, Hugo, pour la bonne ambiance,le Moe's doc, les parties de baby-foot, les parties de laser game et d'escape game, etc. Merci particulièrement à mes collègue de bureau Razvan, Valentin, Fakhry et Karan pour les discussions scientifiques, les encouragements et la bonne cohésion.

Je ne peux finir sans remercier l'ANR (Agence National de la Recherche Scientifique) pour avoir financé cette thèse.

Enfin j'aimerai remercier ma famille et mes amis pour m'avoir apporté un profond soutien remarquable durant ces 36 mois de thèse.

Peut-être que j'ai oublié quelqu'un, je vous remercie tous.

Dédicaces

À la famille FOUODOH

Table des matières

Introduction générale **1**

1 État de l'art **5**

1.1 Généralités sur les macles 6

1.1.1 Classification des macles 7

1.1.2 Plasticité dans les matériaux CFC 7

1.1.2.1 Dislocations dans les matériaux CFC 8

1.1.2.2 Maclage dans les matériaux CFC 10

1.2 Propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux nano-maclés . . 13

1.2.1 Propriétés mécaniques 15

1.2.1.1 Influence des nano-macles et de l'épaisseur des nano-macles sur la limite d'élasticité et la ductilité des matériaux nano-maclés . 15

1.2.1.2 Influence de la direction de traction sur le maclage et les matériaux nano-maclés 17

1.2.1.3 Effets de taille des films minces sur les matériaux nano-maclés . 18

1.2.2 Propriétés thermiques et électriques 20

1.3 Joints de macle Σ3 23

1.3.1 Généralités 23

1.3.2 Dépendance énergétique et facettage des joints Σ3 24

1.3.3 Observation expérimentale des joints de macle cohérents Σ3{111} et incohérents Σ3{112} 28

1.3.4 Relaxation des ITBs et phase 9R 28

1.3.5 Migration du joint de macle incohérent Σ3{112} 32

1.3.6 Champs de déplacements et interactions entre joints de macle 35
1.4 Objectifs de cette étude 37

2 Modèles et méthodes **41**
2.1 Potentiels semi-empiriques EAM et MEAM et DFT 42
2.2 Calcul des positions atomiques 45
2.2.1 Minimisation de l'énergie avec les potentiels 45
2.2.2 Dynamique moléculaire 48
2.2.3 Conditions aux limites 55
2.3 Analyse 55
2.4 Caractéristiques de la phase 9R 57
2.5 Conclusion 59

3 Étude d'un CTB Σ3{111} et d'un ITB Σ3{112} isolés **61**
3.1 Systèmes étudiés 62
3.2 Relaxation des joints de macle 66
3.2.1 Relaxation des ITBs de types I, III et IV et description de la phase 9R . 66
3.2.2 Excès de volume et énergies des joints de macle 68
3.3 La phase 9R dans l'ITB Σ3{112} relaxé 73
3.3.1 Épaisseur de la phase 9R 73
3.3.2 Energie de formation de la phase 9R 79
3.3.3 Paramètre de maille et énergie élastique générée par la phase 9R 81
3.3.4 Contributions à l'énergie de l'ITB et paramètres déterminant l'épaisseur de la phase 9R 84
3.4 Conclusion 87

4 Énergie élastique et interactions entre joints de macle dans les films minces d'or nano-maclés **89**
4.1 Systèmes étudiés 90
4.2 Interactions entre joints de macle dans un système totalement relaxé 91
4.3 Interactions entre joints de macle dans un système contraint 97
4.4 Discussion 102

4.5 Conclusion . . . 107

5 Étude d'un film mince nano-maclé 109

5.1 Système étudié . . . 110

5.2 Relaxation quasi-statique à très basse température . . . 114

5.2.1 Potentiel de Foiles . . . 115

5.2.2 Potentiel de Grochola . . . 116

5.2.3 Discussion . . . 117

5.3 Influence de la température sur le film mince nano-maclé . . . 119

5.3.1 Potentiel de Foiles . . . 119

5.3.2 Potentiel de Grochola . . . 120

5.3.3 Discussion . . . 121

5.4 Déformation du film mince nano-maclé . . . 124

5.4.1 Procédure . . . 124

5.4.2 Description des résultats . . . 124

5.4.3 Discussion . . . 129

5.5 Conclusion . . . 130

6 Étude expérimentale 133

6.1 Méthode expérimentale . . . 134

6.1.1 Synthèse des échantillons . . . 134

6.1.2 Acquisition des figures de pôles . . . 135

6.1.3 Essais mécaniques . . . 137

6.2 Résultats expérimentaux . . . 138

6.2.1 Déformation du film mince . . . 139

6.2.2 Évolution du volume maclé en déformation *in-situ* suivant la direction [110] : figures de pôles {111} . . . 141

6.2.2.1 Figures de pôles {111} théorique et expérimentales . . . 141

6.2.2.2 Évolution suivant l'angle ψ . . . 143

6.3 Discussion . . . 144

6.4 Conclusion . . . 151

Conclusion générale et perspectives **153**

A Paramètres de maclabilité **159**

Table des figures

1.1 Pyrite maclée en croix de fer de Colombie (macle par pénétration de trois cristaux). Source : https ://www.le-comptoir-geologique.com/macle-lexique.html. Droits réservés. 6

1.2 a) Représentation de la structure d'un cristal CFC (maille cubique). b) Projection suivant $[01\bar{1}]$ de l'empilement des plans {111} d'un cristal CFC. Les trois types de plan (A, B et C) correspondant à trois positions différentes le long de $[\bar{2}11]$, sont marqués par trois couleurs différentes. 8

1.3 Représentation de la dissociation d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}[110]$ en deux dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers $\frac{1}{6}[211]$ et $\frac{1}{6}[12\bar{1}]$ dans un plan $(\bar{1}11)$. 10

1.4 Tétraèdre de Thompson représenté dans une maille de cristal CFC et patron du tétraèdre de Thompson ouvert à partir du sommet D. Les notations de Thompson y sont indiquées. La notation $uvw\rangle$ indique le sens du vecteur $[uvw]$. Figure extraite de [39]. 11

1.5 Évolution de l'empilement des plans denses {111} pour plusieurs passages de dislocations (maclage). Le type de structure du cristal (CFC ou HC), correspondant à l'environnement d'un plan atomique est indiqué sur la figure. Le passage d'une dislocation partielle de Shockley est représenté par les flèches noires. i) cristal CFC parfait, ii) cristal avec un défaut d'empilement intrinsèque créé suite au passage d'une dislocation partielle de Shockley dans le cristal i), iii) cristal avec un défaut d'empilement extrinsèque crée suite au passage d'une dislocation partielle de Shockley dans le cristal ii), iv) croissance de la macle suite au passage de plusieurs dislocations dans le cristal iii) et v) croissance de la macle, en décalant le plan du joint de macle suite au passage d'une dislocation dans le cristal iv). . 12

1.6 Profil énergétique associé au passage successif sur des plans {111} adjacents de partielles de Shockley de même vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 112\rangle$ (lignes pleines). Ces courbes mettent en évidence les énergies de défauts d'empilement ISF, ESF et TF, ainsi que les barrières énergétiques γ_{USF} , γ^{1}_{UTF} et γ^{∞}_{UTF}. La ligne en pointillé bleue correspond au passage d'une dislocation partielle de queue. Les chiffres romains (i), (ii), ... renvoient à la figure 1.5. Figure extraite de [53]. . . . 13

1.7 Image MET des sections en coupe des films minces d'or d'épaisseurs a) 60 nm et b) 160 nm déposés sur un substrat polyimide. Les nano-macles indiquées par les flèches noires sont alignées suivant la direction d'observation. Figure extraite de [54]. 14

1.8 a) Courbes contrainte-déformation pour des échantillons de cuivre nano-maclés, des échantillons de cuivre à gros grains (avec une taille moyenne de grains supérieure à 100 μm) et des échantillons de cuivre nanocristallins (dont la taille moyenne de grains est supérieure à 30 nm). nc signifie nanocrystalline. Figure extraite de [1]. b) Influence de l'épaisseur moyenne des nano-macles sur la limite d'élasticité et la ductilité du matériau dans les échantillons de cuivre nano-maclés. La taille moyenne des grains dans les échantillons de cuivre ufg (ultrafine-grained) est de 500 nm et celle des échantillons cg (coarse-grained) est de 10 μm. nt signifie nanotwin. Figure extraite de [2]. 16

1.9 Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'épaisseur de la macle (t) ou de la taille de grain (d) pour les échantillons de cuivre nano-maclés et polycristallins. Les cercles rouges et jaunes, les carrés et triangles bleus représentent des résultats pour les nano-macles. nt, nc et ufg signifient respectivement nanotwin, nanocrystalline et ultrafine-grained. Figure extraite de [3]. 16

1.10 Courbes contrainte-déformation de nanofils de cuivre nano-maclés pour différents distances entre joints de macle cohérents. Figure extraite de [59]. 17

1.11 a) Orientation du film par rapport à l'axe de sollicitation [110] et représentation des quatre plans {111}. Figure extraite de [57]. b) Volume de macle en fonction de la déformation macroscopique pour trois orientations de macles (Twin I = (111) en gris, twin II = $(\bar{1}11)$ en rouge et twin III = $(\overline{11}1)$ en noir). Figure extraite de [63]. 19

1.12 a) Densité de macle en fonction de l'épaisseur du film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [64]. b) Contrainte d'écoulement à une déformation permanente de 0,5 % en fonction de l'épaisseur du film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [65]. c) Image en champ sombre des joints de macle $(11\bar{1})$ dans un film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [64]. 21

1.13 Évolution de la taille moyenne des grains et de l'épaisseur des macles dans des films minces nano-maclés de cuivre en fonction de la température de recuit (courbes bleue et rouge). La courbe rose représente l'évolution la taille moyenne des grains dans le cuivre à grains ultrafins en fonction de la température (figure extraite de [68]). nt = nanotwin, ufg = ultrafine-grained et $T_m \sim 1356$ K est la température de fusion du cuivre. Figure extraite de [66]. 22

1.14 Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des échantillons de cuivre a) nano-cristallins, nano-maclés et à gros grains. Figure extraite de [1]. b) Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des échantillons de cuivre nano-maclés avec différentes épaisseurs de nano-macles (7-16 nm). nt et nc signifient respectivement nano-maclé et nanocristallin. Figure extraite de [3]. 22

1.15 Réseaux dichromatiques de deux grains (rouge et bleu) avec respectivement a) un CTB et b) un ITB. Les cercles pleins et vides représentent les atomes situés à différentes hauteurs suivant $[1\bar{1}0]$. La ligne en pointillé représente le joint de macle. Les cercles de couleur rouge, bleu et noir représentent respectivement les atomes du premier grain, du second grain et des sites de coïncidence. Le rectangle représente la maille du plus petit réseau de coïncidence. Les numéros indiqués dans le rectangle servent à compter le nombre d'atomes parcouru suivant une direction pour avoir une coïncidence. Structures c) d'un CTB et d) d'un ITB obtenues à partir des réseaux dichromatiques de a) et de b) respectivement. . . . 24

1.16 a) Énergie des joints de macle $\Sigma 3$ dans le cuivre en fonction de l'angle d'inclinaison (Φ) du plan de joint de macle. Figure extraite de [14]. b) Définition de l'angle d'inclinaison Φ : rotation du joint de macle autour de la direction $[01\bar{1}]$. $\Phi = 0°$ correspond au joint de macle $\Sigma 3\{111\}$ et $\Phi = 90°$ correspond au joint de macle $\Sigma 3\{112\}$. 25

1.17 Morphologie prédite d'un grain dans un matériau CFC nano-maclé : facettage des joints de macle $\Sigma 3$. Figure extraite de [4]. 26

1.18 Structures des interfaces a) $\Sigma 3\{111\}$, b) $\Sigma 3\{10\bar{1}\}$, c) $\Sigma 3\{11\bar{2}\}$ et d) structure facettée du joint de macle $\Sigma 3\{743\}$ dans l'aluminium. Figure extraite de [5]. . . 27

1.19 a) et b) Micrographies MET montrant la microstructure générale des grains et des bandes de macles parallèles dans le cuivre. c) et d) Joints de macle facettés en des joints de macle cohérents $\Sigma 3\{111\}$ et incohérents $\Sigma 3\{112\}$. Figure extraite de [9]. 27

1.20 I) Observation à l'aide du MET des CTBs et ITBs dans l'argent (l'échelle sur la figure est de 200 nm). Figure extraite de [12]. Image MET des CTBs et ITBS en II.a) champ clair et II.b) champ sombre. II.c) Image MET à haute résolution des CTBs et ITBs ; la ligne verte indique l'orientation du réseau. Figure extraite de [13]. 29

1.21 Représentation de la structure d'un cristal CFC projetée suivant la direction $[\bar{1}10]$ et description de l'empilement des plans {112} (...UVWXYZ...) et {111} (...ABC..). 30

1.22 a) Image MET d'une macle constituée de CTBs et d'ITBs dans l'argent, b) et c) image à haute résolution de l'interface de l'ITB mettant en évidence la phase 9R et les dislocations coin, d) image MET de la macle et de la matrice, e) image à haute résolution de la phase 9R et f) cliché de diffraction de la phase 9R. Figure extraite de [12]. 31

1.23 Réseau dichromatique du joint de macle montrant deux types d'ITBs a) type I et b) type II. Visualisation des structures relaxées c) de l'ITB de type I et d) de l'ITB de type II dans le cuivre en utilisant l'énergie potentielle pour colorer les atomes, mettant en évidence les phases CFC (région bleue) et 9R (région muticolore). Courbes du disregistry e) pour l'ITB de type I et f) pour l'ITB de type II dans le cuivre. Figure extraite de [79]. 32

1.24 a) Dissociation de l'ITB et formation de la phase 9R par le glissement des dislocations partielles de Shockley coin $A\delta$. Figure extraite de [8]. b) Visualisation de la structure de l'ITB dissocié dans le cuivre en utilisant le CNA (Common Neighbor Analysis). Cette visualisation met en évidence l'augmentation de l'épaisseur d de la phase 9R sous l'application d'un cisaillement. θ représente l'angle d'inclinaison de la phase 9R par rapport à la phase CFC. Figure extraite de [79]. 33

1.25 a) Observation *in situ* au MET de la migration de l'ITB $(11\bar{2})$ à 200 °C au cours du temps dans le cuivre. On observe une variation d'environ 3 nm entre l'ITB et la marche (partie facettée de la macle) au bout de 45 minutes. La distance entre les CTBs (111) est de 2,7 nm soit 12 plans atomiques {111}. b) Distance de migration de l'ITB en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de la macle (distance entre les deux CTBs). Les séries de données correspondent à différentes températures (K) et différentes épaisseurs de macles (nm), indiquées sur la figure. Figure extraite de [10]. 34

1.26 I) Simulations à l'échelle atomique de la migration de l'ITB dans le cuivre en fonction du temps, pour différentes températures et différentes épaisseurs de la macle. Les atomes bleus correspondent aux CTBs, les atomes rouges sont des atomes dont la structure n'est pas identifiée et la ligne en pointillé représente la position initiale de l'ITB avant la mise en température. II.a) Courbes de la distance de migration de l'ITB en fonction du temps pour différentes épaisseurs de macle (SU = Structural Unit). II.b) Courbes de la distance de migration de l'ITB en fonction du temps pour différentes valeurs de températures. Figure extraite de [93]. 35

1.27 Mobilité de l'ITB en fonction de la température dans le cuivre et dans le nickel. Figure extraite de [94]. 36

1.28 Énergie de joints de grains et de joints de macle ($\Sigma 3$) dans le nickel en fonction de l'excès de volume. Les symboles représentent les différents types de joints de grains et de joints de macle (en rouge). Figure extraite de [72]. 37

1.29 I.a) et I.b) Images MET à haute résolution d'un joint de macle $\sum 3\{111\}$ dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$), vues suivant la direction $\langle 110 \rangle$. I.c) Reconstruction numérique des images I.a) et I.b). Les plans {111} de titane sont représentés par T et les plans {111} de Ba-O sont représentés par B. II) Champ de déplacement créé par un CTB (le CTB passe par les ions baryum et oxygène) a) sur les plans de titane (T) et b) sur les plans de Ba-O (B) contenus dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$). Figure extraite de [98]. 38

1.30 Énergie d'interaction en fonction du nombre de plans entre CTBs pour le cuivre et pour l'aluminium, obtenue à partir de simulations numériques. Figure extraite de [11]. 39

2.1 Profil énergétique associé aux passages successifs sur des plans {111} adjacents de partielles de Shockley, obtenu pour les quatre potentiels et la DFT. Les profils calculés par la DFT sont issus de A. Goyal et al, [100]. 46

2.2 Optimisation du pas de temps pour les potentiels de Foiles et Grochola. Différence d'énergie entre l'énergie maximale et l'énergie minimale sur 15 ps en fonction de la température, et pour différents pas de temps pour les potentiels de a) Foiles et b) Grochola . La simulation est réalisée dans l'ensemble microcanonique NVE pendant 15 ps. c) et d) Évolution en fonction du temps de l'énergie du cristal d'or soumis à une température de 300 K, dans l'ensemble NVE pour un pas de temps $\Delta t = 1$ fs. 52

2.3 Optimisation du temps de relaxation T_{damp} avec le thermostat de Nosé & Hoover, pour les potentiels de a) Foiles et de b) Grochola. Température du système en fonction de l'itération. Les tests ont été faits pour quatre temps de relaxation (1 Δt,10 Δt, 100 Δt et 1000 Δt, où Δt est le pas de temps). La température initiale étant de 100 K, elle varie par pas de 100 K tous les 10 ps pour atteindre une température finale de 400 K. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ fs. 54

2.4 Optimisation du temps de relaxation P_{damp} avec le barostat de Nosé & Hoover, pour les potentiels de a) Foiles et de b) Grochola. Paramètre de maille du système en fonction de l'itération. Les tests ont été faits pour quatre temps de relaxation (100 Δt,100 Δt, 4000 Δt et 10000 Δt, où Δt est le pas de temps). La température initiale étant de 100 K, elle varie par pas de 100 K toutes les 80 ps pour atteindre une température finale de 400 K. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ fs. 56

2.5 a) Visualisation de CTBs, ITBs et de leurs jonctions non relaxées dans l'or. Coloration à l'aide du CNA. Les atomes en vert appartiennent à la structure CFC, ceux en rouge appartiennent à la structure hc (ils correspondent aux CTBs) et ceux en blanc correspondent aux ITBs. b) Visualisation de la phase 9R. Identification de dislocations partielles de Shockley coin (en vert) à l'aide de DXA. Les dislocations partielles de Shockley mixtes (cf. chapitre 1) ne sont pas identifiées par DXA. Les atomes de la structure CFC ont été supprimés, ceux de la structure HC sont en rouge et correspondent aux défauts d'empilement intrinsèques. Les atomes en blanc correspondent à l'interface entre la structure CFC et la phase 9R. 57

2.6 Représentation de a) la structure hexagonale de la phase 9R et b) de la phase CFC. $\widehat{\alpha} = 90°$, $\widehat{\beta} = 90°$ et $\widehat{\gamma} = 120°$ pour la structure hexagonale. Le système de coordonnées de la figure 2.6.b est orthogonal. $[hkl]_{9R}$ et $[hkl]_{cfc}$ représentent les directions exprimées dans le système cubique pour les structures de la phase 9R et de la phase CFC respectivement, tandis que $[uvtw]_h$ représente la direction exprimée dans le système hexagonal. La visualisation est faite en utilisant le paramètre CNA. Les atomes dans un environnement (local) CFC et dans un environnement (local) hexagonal sont respectivement en vert et rouge. La séquence d'empilement indiquée par les lettres (ABC) est liée à la structure CFC. 58

3.1 Structure atomique d'un cristal avec un CTB $\Sigma3\{111\}$ projetée suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Les cercles vides et pleins correspondent aux positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Ces positions sont respectivement égales à 0 ou $a_{0c}\sqrt{2}/4$ pour les cercles vides et pleins (a_{0c} est le paramètre de maille du cristal CFC). . 63

3.2 Structure atomique projetée suivant la direction $[1\bar{1}0]$ a) d'un cristal CFC parfait et b) d'un cristal avec l'ITB $\Sigma3\{112\}$ de type I avant relaxation. Les séquences d'empilement sont indiquées par les lettres ABC et UVWXYZ, respectivement suivant les directions [111] et $[11\bar{2}]$. En b), la position du plan du joint de macle est indiquée par la ligne en pointillé et la zone de zoom par la ligne en tiret. c-e) Zooms sur différents types d'ITBs projetés suivant la direction $[1\bar{1}0]$: c) type I, (d) type III and e) type IV. Les unités structurales et la description avec les dislocations partielles de Shockley sont indiquées. Les cercles pleins et vides correspondent aux positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Ces positions sont respectivement égales à 0 ou $a_{0c}\sqrt{2}/4$ pour les cercles vides et pleins (a_{0c} est le paramètre de maille du cristal CFC). 64

3.3 Glissement de l'ensemble des dislocations partielles de Shockley $\delta B, \delta A, \delta C$ pour former l'ITB $\Sigma3\{112\}$ de type III non relaxé. Les cercles pleins et vides correspondent à différentes positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$ comme sur les figures 3.1 et 3.2. 65

3.4 Structure atomique de l'ITB relaxé avec les potentiels de a) Foiles, b) Grochola, c) Ackland, (d) Baskes, et avec des calculs DFT en utilisant e) la LDA et f) la GGA. Les atomes sont colorés selon leur paramètre CNA. Les atomes dans un environnement CFC, hexagonal et dans un environnement non identifié par OVITO sont respectivement en vert, rouge et blanc. α est l'angle de rotation des plans atomiques (111) dans la phase 9R. θ est l'angle entre la direction x (direction [111] dans la phase CFC) et la direction $[11\overline{2}]$ dans chacune des phases : $\theta = 90°$ dans la phase CFC et $\theta = 90° - \alpha$ au niveau de la phase 9R. Les lignes verte, bleue et rouge correspondent aux trois plans (111) différents considérés pour déterminer θ dans la section 3.3.1. 67

3.5 Glissement de la dislocation partielle coin de Shockley δC pour former la phase 9R pour l'ITB de type III. 68

3.6 a) Cristal avec un joint de macle et des surfaces libres suivant la direction normale au joint de macle. b) Cristal parfait avec des surfaces libres. 69

3.7 a) Introduction de l'excès de volume δ^*_{CTB} (d=distance interréticulaire pour un cristal parfait). b) Variation d'énergie en fonction de l'excès de volume δ^*_{CTB} pour le potentiel de Foiles. La courbe en bleu représente l'ajustement avec la fonction $f(x) = ax^2 + bx + c$ ($a = 0{,}015\ eV/\text{Å}^4$, $b = 3{,}5 \times 10^{-5}\ eV/\text{Å}^3$, $c = -3{,}48 \times 10^{-10}\ eV/\text{Å}^2$). 70

3.8 Potentiel de Foiles : Énergie d'interaction entre un joint de macle (CTB) et deux surfaces en fonction de la distance entre le joint de macle et la surface. La ligne en pointillée met en évidence la distance (253 Å) entre le CTB et les surfaces retenue dans cette étude. 71

3.9 a), b), c) et d) Profil de variation de l'angle θ à travers l'ITB pour les quatre potentiels et les trois plans (111) de la séquence HHC indiqués par les lignes verte, bleue et rouge dans la figure 3.4.a. Sur la figure a) l'encart montre les valeurs extrêmes de l'épaisseur. 74

3.10 Courbes des disregistry DA, DB et DC tracées en fonction de la position le long de la normale à l'ITB (z) . Les indices y et z correspondent respectivement aux composantes vis et coin. Les composantes coin ont été adimensionnées avec la composante coin des dislocations mixtes et les composantes vis ont été adimensionnées avec la composante vis des dislocations mixtes. Les composantes du disregistry dû au passage de la dislocation purement coin δC sont tracées en vert. Les composantes des disregistry dus au passage des dislocations mixtes δA et δB sont tracées respectivement en rouge et en bleu. La courbe rouge en trait continu représente l'ajustement par une fonction arctangente ($f(z)$, voir texte). Les composantes suivant z sont coin, celles suivant y sont vis et celles suivant x sont toutes nulles (car le cisaillement a lieu uniquement dans le plan (yz)). a) Potentiel de Foiles, b) potentiel de Grochola, c) potentiel d'Ackland, d) potentiel de Baskes. 77

3.11 Analyse du disregistry pour le potentiel de Foiles : a) Disregistry adimensionné en fonction de la position z dans les plans de glissement (111) des dislocations δA, δB et δC. Les indices y et z correspondent respectivement aux composantes vis et coin. b) Courbe de DC_z avec son ajustement par une fonction arctangente. c) Structure atomique de l'ITB relaxé avec les atomes coloriés suivant leur paramètre CNA (même code de couleur que celui de la figure 3.4) et localisation des cœurs de dislocations (points bleus) en utilisant le DXA (Dislocation Extraction Algorithm) dans OVITO. 78

3.12 (a) Directions [111] dans la phase CFC et dans la phase 9R suite à la relaxation de l'ITB. L'angle entre $[111]_{cfc}$ et $[111]_{9R}$ est α. (b) Le désaccord paramétrique entre les phases CFC et 9R est la différence de longueur entre les deux flèches inclinées. 83

3.13 γ_{ISF} (points noirs), $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ (en bleu) et $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ (en orange) en fonction de l'épaisseur de la phase 9R obtenue à partir des simulations, pour les quatre potentiels et les calculs DFT. L'épaisseur de la phase 9R a été obtenue par la méthode du disregistry en utilisant la dislocation δA (première ligne de la table 3.2 page 74). 87

4.1 Structures atomiques d'un ITB {112} a) non relaxé et b) relaxé obtenues avec le potentiel de Foiles. Les atomes sont colorés en fonction du paramètre CNA : les atomes dans un arrangement cristallin CFC, hexagonal et non identifié par OVITO sont respectivement en vert, rouge et blanc. Les lignes verte, bleue et rouge correspondent à des plans de la phase 9R qui sont dans un environnement hexagonal (lignes verte et bleue) et dans un environnement CFC (ligne rouge). . 91

4.2 Système avec deux joints de macle et deux surfaces libres. La partie rouge représente la macle et les parties bleues représentent la matrice. Les joints de macle (TBs) sont représentés par les flèches noires. Les surfaces sont représentées par des segments noirs. 92

4.3 Énergies d'interaction a) entre deux CTBs et b) entre deux ITBs en fonction de la distance entre les joints de macle dans des systèmes non contraint (surfaces libres parallèles aux TBs) (l'encadré montre un zoom sur les courbes pour les trois potentiels). c) Différence ($\Delta d_i^{(relax)}$) entre la distance interplanaire dans le système avec un CTB et la distance interplanaire d_e dans le système parfait en fonction de la position le long de la normale au CTB. d) Structure atomique du CTB représenté par les atomes rouges avant relaxation, $d_i^{(ini)}$ représente la distance interplanaire initiale entre deux plans dans le système avant relaxation. 94

4.4 Potentiel de Foiles : structure atomique de deux ITBs {112} distants de 15 Å. a) Système non relaxé et b) système relaxé. On observe sur la figure 4.4.b le changement de structure caractérisé par la fusion des deux ITBs. La phase 9R est bornée par deux interfaces représentées par les atomes blancs. La structure est visualisée à partir du CNA décrit dans le chapitre 2. Les atomes verts, rouges et blancs sont respectivement dans un environnement CFC, hexagonal et non identifié par l'algorithme. 95

4.5 a), b) et c) Différence ($\Delta d_i^{(relax)}$) entre la distance interplanaire dans le système non contraint avec un ITB et la distance interplanaire d_e dans le système parfait en fonction de la position le long de la normale à l'ITB et pour trois plans du système contenant un ITB (CHH). Les trois plans CHH sont décrits sur les figures 4.1.b et 4.5.d. d) Structure atomique de l'ITB (représenté par la ligne en pointillé) avant relaxation, $d_i^{(ini)}$ est la distance interplanaire initiale entre deux plans dans le système avant relaxation. $d_1 = \frac{2}{3}d_e$ et $d_2 = \frac{4}{3}d_e$ sont les distances entre deux plans à l'interface de l'ITB, pour les lignes H et H. La visualisation est faite à l'aide du paramètre CNA avec le même code de couleur que sur la figure 4.1. La figure 4.5.d montre les grandeurs utilisées pour calculer l'excès de volume à partir du champ de déplacement. 96

4.6 Systèmes contraint et relaxé avec deux joints de macle. a) Contraction ($\delta_{TB} < 0$) ou b) expansion ($\delta_{TB} > 0$) introduite par l'excès de volume $4\delta_{TB}$ pour les deux joints de macle dans le système. 99

4.7 Les symboles carrés, ronds et triangulaires représentent l'énergie $\gamma_{TB}^{(\infty)} - \gamma_{TB}$ (équation (4.6b)) dans le système avec des CLP (contraint) pour respectivement les potentiels de Foiles, Baskes et Grochola, pour a) les CTBs et b) les ITBs, en fonction de la distance entre les joints de macle. Les lignes continues représentent le modèle élastique (équation (4.10)). Les encarts montrent un zoom des courbes pour les potentiels de Grochola et de Foiles. Les lignes en pointillé représentent $\gamma_{TB} \times 10^{-4}$. 100

4.8 Différence Δd_i entre la distance interplanaire dans le système avec un CTB et la distance interplanaire d_e dans un cristal parfait, pour les systèmes relaxé et contraint, et pour trois potentiels, en fonction de la distance suivant la normale au CTB. Les symboles pleins et vides représentent respectivement le système relaxé ($\Delta d_i^{(relax)}$) et le système contraint ($\Delta d_i^{(cont)}$). La taille du système selon x est $n_u = 16$ soit 113 Å. 102

4.9 La légende est la même que celle de la figure 4.8. a), b) et c) sont obtenus pour les potentiels de Foiles et Baskes et respectivement pour les plans C, H et H indiqués sur la figure 4.1.b. La taille du système selon z est $n_w = 8$ soit 39 Å. Par souci de clarté les résultats pour le potentiel de Grochola ne sont pas présentés. 103

4.10 a) Image MET montrant la microstructure générale des grains et de bandes de macles parallèles dans le cuivre. Les contours bleu et rouge entourent respectivement un grain et une macle. Figure extraite de [9]. b) Image MET montrant des macles parallèles à la surface dans un alliage de Cu-Al. Figure extraite de [149]. c) Image MET d'une section en coupe d'un film mince d'or, montrant des macles inclinées. Figure extraite de [54]. 107

5.1 Image avant déformation du film mince vue en coupe suivant $[1\bar{1}0]$ a) obtenu expérimentalement et visualisé au microscope électronique en transmission, b) construit numériquement. Les deux images expérimentales correspondent à deux conditions de diffraction différentes. Les contrastes sombres indiqués par les flèches bleues sur les deux images expérimentales représentent des macles. Les deux images MET correspondent à deux conditions de diffraction différentes. Ces images MET mettent en évidence des macles traversantes. 111

5.2 Visualisation d'un film mince nano-maclé. Coloration des atomes à partir du CNA (Common Neighbor Analysis) : les atomes appartenant à la structure CFC sont en vert, les atomes des CTBs sont en rouge et ceux des surfaces et ITBs sont en blanc. a) Dimensions du film mince, b) visualisation des défauts (CTBs, ITBs et surfaces, les atomes dans un environnement CFC parfait ne sont pas montrés), c) coupe suivant la direction $[0\bar{1}1]$ et dimensions de la nano-macle et d) projection suivant la direction Z = [001] (vue de dessus, sans les surfaces) et représentation des angles entre les CTBs et les ITBs. 112

5.3 a) Illustration d'une macle avec un type de jonction CTBs-ITBs. Ces deux CTBs sont situés entre les dislocations δA et δC des deux ITBs. b) Illustration de la formation de la phase 9R suite au glissement des dislocations δB. 113

5.4 Potentiel de Grochola : composantes de la pression (P_{xx} (en rouge), P_{yy} (en bleu) et P_{zz} (en vert)) sur les trois faces de la boîte de simulation lors de la relaxation en fonction du temps. 114

5.5 Potentiel de Foiles : nano-macle facettée après relaxation. a) Visualisation des dislocations partielles de Shockley de vecteur de Burgers $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$, b) visualisation du facettage symétrique des deux ITBs mis en évidence par les traits en pointillés bleus et c) projection de la nano-macle suivant la direction [001] (vue de dessus, sans les surfaces). d) Nano-macles (contrastes noirs sur la figure) dans les échantillons expérimentaux observées au MET, vue en projection suivant la direction [001]. 116

5.6 Potentiel de Grochola : différentes étapes de la relaxation de la nano-macle. a) Visualisation du démaclage dû au glissement de la dislocation partielle de Shockley de vecteur de Burgers $\overrightarrow{C\delta} = \frac{1}{6}[\overline{11}2]$. b-d) Visualisation du défaut d'empilement extrinsèque (ESF) formé par le glissement des dislocations partielles de Shockley (segments verts sur la figure 5.6.d) de vecteurs de Burgers $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ et $\overrightarrow{\delta A} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$. OVITO a identifié quelques dislocations dont la nature est inconnue, elles ne sont pas visibles sur cette figure. Sur la figure 5.6.d, les atomes dans un environnement CFC ne sont pas montrés, la partie encerclée représente une portion de plan du CTB. 118

5.7 Potentiel de Foiles : migration des deux ITBs en fonction du temps pour une température de 300 K à a) t = 0 ps, b) t = 50 ps, c) t = 150 ps et d) t = 200 ps. 120

5.8 Potentiel de Foiles : comportement des deux ITBs en fonction du temps pour une température de 700 K à a) t = 0 ps et b) t = 200 ps. 121

5.9 Potentiel de Foiles : distance de migration de chaque ITB en fonction du temps pour différentes températures. 121

5.10 Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle en fonction du temps pour une température de 300 K à a) t = 0 ps, b) t = 120 ps et c) t = 150 ps. . . 122

5.11 Courbe de la contrainte en fonction de la déformation d'un film mince d'or nano-maclé. La petite figure à droite représente l'essai de déformation jusqu'à 4 %. La grande figure à gauche correspond à la partie analysée en détail dans cette étude. Les lignes en pointillé verticales délimitent les différents domaines qui sont discutés dans le texte. 125

5.12 Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle dans un film mince soumis à une déformation de traction selon [110] de 0,00 à 0,50 % et observation du glissement des dislocations partielles de Shockley. 126

5.13 Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle dans un film mince soumis à une déformation de traction selon [110] de 1 % à 1,4 % et observation du glissement des dislocations partielles de Shockley. 128

6.1 Bâti de dépôt par pulvérisation ionique : EVASION. Le principe de la pulvérisation consiste à envoyer un faisceau d'ions d'argon sur une cible d'or. Les particules d'or sont ensuite éjectées par le faisceau d'ions et pulvérisées sur le substrat (NaCl). Figure extraite de [57]. 135

6.2 a) Vue plane (en champ clair). Figure extraite de [57]. b) Vue transverse d'un échantillon de film mince d'or nano-maclé obtenue à l'aide du MET. Mode d'imagerie en champ sombre sur les pics (200) et (111). Le contraste noir correspond aux macles. Sur l'image avec la condition de diffraction (200), on met en évidence les macles et les dislocations (lignes de contraste noir), alors que sur l'image avec la condition de diffraction (111) on met en évidence uniquement les macles. . . . 136

6.3 a) Machine de traction biaxiale avec une éprouvette en Kapton. b) Position de la machine de traction sur la ligne DiffAbs. Figure extraite de [152] 137

6.4 Déformations macroscopiques par traction (de l'éprouvette) dans les directions [110] et $[1\bar{1}0]$, obtenues par corrélation d'images numériques pour des échantillons d'épaisseurs a) 55 nm et b) 165 nm. Nous interprétons ces essais comme des essais de déformation uniaxiale. 139

6.5 Déformation $\varepsilon_{[001]}$ des plans (002) ($\psi = 0°$) en fonction de la déformation macroscopique $\varepsilon_{[110]}$ pour deux épaisseurs de films minces. En rouge film fin (55 nm) et en bleu film épais (165 nm). La ligne en pointillé représente la pente élastique. 141

6.6 a) Figure de pôles théorique {111}. Les symboles en croix et en triangle correspondent aux macles et ceux en cercle correspondent à la matrice. Chaque couleur (bleu, cyan, rouge et violet) représente une famille de macles (chaque famille de macles a quatre orientations de plans {111}). Les lignes en pointillés représentent les plans associés aux quatre familles de macles et permettent de repérer les symétries sur la figure 6.6.a. Les plans $\{hkl\}_M$ correspondent aux familles de macle. La lettre M signifie macle. b) Représentation des quatre familles de macle dans le film mince. Le code de couleur de la figure 6.6.b est le même que celui de la figure 6.6.a. Les flèches grises indiquent la direction de traction. . 142

6.7 Figures de pôles {111} pour une épaisseur de film de 55 nm et pour différents états de déformation. Les pôles des macles et des matrices sont encerclés respectivement par des cercles rouges et des cercles jaunes pour $\varepsilon = 0{,}5\%$. La direction de traction est [110]. Lors de la charge, nous voyons apparaître une traînée (indiquée sur la figure) reliant le pôle de la matrice à celui de la macle $(\overline{1}11)$ dans la direction [110]. Le code de couleur représente l'intensité (unité arbitraire). Le comportement des pôles des macles non mesurées sur la figure de pôles peut se déduire par symétrie. 144

6.8 Identique à la figure 6.7, pour une épaisseur de film de 165 nm. 145

6.9 Intensité en fonction de ψ, pour le pôle de la macle $(\overline{1}11)$, pour deux épaisseurs a) 55 nm ($\phi = 89°$) et b) 165 nm ($\phi = 107°$), et pour différents états de déformation. La direction suivant l'angle ψ est celle de la traînée. 145

6.10 a) Évolution de la matrice (en bleu) et d'une macle (en rouge) lors de la traction suivant la direction [110], l'ensemble matrice et macle n'étant pas placé sur un substrat. b) Évolution de la matrice et de la macle lors de la traction suivant la direction [110], l'ensemble matrice et macle étant placé sur le Kapton. Le Kapton induit une rotation de la macle par rapport à la configuration en a). Les traits épais de couleur bleue ou rouge représentent les mailles cristallographiques de chaque région ainsi que les plans {111}. Les CTBs sont représentés par les traits noirs sur la figure 6.10.a. Figure extraite de [57]. 147

6.11 Illustration de l'augmentation du volume de la macle $(\overline{1}\overline{1}1)$ et de la désorientation des plans de cette macle selon les scénarios 1 (a,b,c) et 2 (d,e,f). a) Système avant déformation, constitué de la macle et de la matrice. Les lignes noires, cyans et grises représentent respectivement les CTBs, les plans de la macle (ceux liés au pôle de macle situé à $\psi = 16°$ et $\phi = 90°$ sur la figure de pôles théorique) et les plans de la matrice. b) Système après déformation : augmentation du volume de la macle par le glissement de dislocations partielles de Shockley. c) Évolution de l'intensité liée au pôle de la macle avant (courbe noire) et après (courbe rouge) déformation. d) Identique à la figure a). e) Système après déformation : désorientation des plans de la macle due au stockage des dislocations partielles de Shockley. f) Évolution de l'intensité liée au pôle de la macle avant (courbe noire) et après (courbe bleue) déformation. ψ représente l'angle entre la normale au joint de macle et la direction [001]. α représente l'angle additionnel lorsque les plans sont désorientés. La combinaison de ces deux mécanismes pourrait être à l'origine des observations sur la figure 6.9. 148

6.12 Film mince nano-maclé, avec quatre familles de macles dont les joints de macle sont de type {111}. Le code couleur est le même que celui de la figure 6.6. Les flèches noires indiquent les directions de glissement pour les systèmes de glissement ayant le plus grand facteur de Schmid. Les flèches grises indiquent la direction de traction suivant [110], avec σ qui représente la contrainte appliquée. 149

6.13 Figure de pôles théorique illustrant la rotation des macles autour de la direction $[1\overline{1}0]$ d'un angle allant jusqu'à 20° et d'un angle allant jusqu'à -20° respectivement pour des plans des macles $(\overline{1}\overline{1}1)$ (couleur cyan) et (111) (couleur bleue). La superposition de ces désorientations fait apparaître les traînées suivant ψ observées sur les figures 6.7 et 6.8. 150

Liste des tableaux

1.1 Valeurs expérimentales de l'excès de volume obtenues pour le CTB et l'ITB. Les valeurs de l'excès de volume pour le CTB ont été obtenues avec la même méthode, tandis que pour l'ITB la valeur de l'excès de volume a été obtenue avec une autre méthode. δ_{ITB} est une valeur moyenne. NC signifie non calculé. 37

2.1 Tableau présentant quelques paramètres de l'or CFC : le paramètre de maille a_{0c}, l'énergie de cohésion $E_{coh,c}$, l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF}, les coefficients d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{44} et le module d'élasticité B obtenus à partir des potentiels interatomiques et de la DFT et valeurs expérimentales. NC signifie Non Calculé. 45

2.2 Paramètres de maille a_{0R} et c_{0R}, énergie de cohésion $E_{coh,R}$ et coefficients d'élasticité $(C_{ij,R})$ de la phase 9R obtenus à partir de quatre potentiels interatomiques et de la DFT. 59

3.1 Excès de volume δ_{TB} et énergie γ_{TB} du CTB et de l'ITB pour les potentiels interatomiques et la DFT. 72

3.2 Épaisseur de la phase 9R obtenue avec les méthodes du disregistry et angulaire, et angle maximum de la désorientation α_m obtenu avec la méthode angulaire pour les quatre potentiels interatomiques. Pour la méthode du disregistry, on a choisi soit la dislocation δA, soit la dislocation δB pour déterminer la position des deux interfaces 9R-CFC. 74

3.3 Paramètres d'ajustement de la fonction arctangente pour les quatre potentiels. a et b sont sans unités, c et d ont pour unités respectives nm^{-1} et nm. 76

3.4 Comparaison entre l'énergie de formation de la phase 9R, $E_{form} = E_{coh,R} - E_{coh,c}$, avec $E_{coh,R}$ et $E_{coh,c}$ obtenues à partir des simulations (tables 2.1 et 2.2 chapitre 2) et $E_{form}^{(mod)}$ obtenue à partir du modèle (equation (3.11)). 81

3.5 Paramètre de maille suivant la direction [111] dans la phase 9R obtenu à partir des simulations (chapitre 2 page 59, table 2.2) et à partir de l'équation (3.12) ($c_{0R}^{(mod)}$), et le même paramètre obtenu à partir des simulations dans la phase CFC (c_{0c}). Déformations ε_{xx} (equation (3.13)) et ε_{yy} (voir le texte pour plus de détails). 81

3.6 Énergie de formation en mJ/m^2 et ratio entre l'énergie de formation de la phase 9R et l'énergie de l'ITB (dont la valeur γ_{ITB} pour chaque potentiel est donnée dans la table 3.1 page 72) ; énergie élastique en mJ/m^2 (equation (3.14)) et ratio entre l'énergie élastique dans la phase 9R et l'énergie de l'ITB. Pour les calculs, on a utilisé l'épaisseur e_{9R} donnée par la méthode du disregistry en utilisant la dislocation δA (première ligne de la table 3.2 page 74). 83

3.7 La légende est la même que celle de la table 3.6, sauf que l'épaisseur a été calculée à partir du disregistry en utilisant la dislocation δB au lieu de δA (deuxième ligne de la table 3.2 page 74). 85

4.1 Distances critiques et nombres de plans (pour les trois potentiels) pour lesquelles l'énergie d'interaction entre les deux joints de macle satisfait $\gamma_{TB-TB}^{(i)}/\gamma_{TB} < 10^{-4}$. 93

4.2 Distances critiques entre joints de macle pour lesquelles l'énergie élastique est négligeable ($\gamma_{excess}/\gamma_{TB} < 10^{-4}$), et rapport entre cette distance critique et la valeur absolue de l'excès de volume. 104

4.3 Variation relative des coefficients d'élasticité et de l'excès de volume entre les trois potentiels pour chaque joint de macle. C_{pp}^{max} et $|\delta_{TB}|^{max}$ sont respectivement les valeurs maximales de C_{pp} et $|\delta_{TB}|$ entre les trois potentiels, avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB. 105

4.4 Variation relative des coefficients d'élasticité et de l'excès de volume entre les deux joints de macle pour chaque potentiel. C_{pp}^{max} et $|\delta_{TB}|^{max}$ sont respectivement les valeurs maximales de C_{pp} et $|\delta_{TB}|$ entre les deux joints de macle, avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB. 105

5.1 Paramètres de maclabilité. 123

5.2 Tableau récapitulatif des facteurs de Schmid calculés pour la direction de traction [110] et le plan de glissement (111). 129

A.1 Paramètres de maclabilité. 160

Liste des abréviations

CFC Cubique à Faces Centrées

CTB Coherent Twin Boundary (Joint de macle cohérent)

ESF Extrinsic Stacking Fault (Défaut d'empilement extrinsèque)

HC Hexagonal Compact

ISF Intrinsic Stacking Fault (Défaut d'empilement intrinsèque)

ITB Incoherent Twin Boundary (Joint de macle incohérent)

MET Microscopie Électronique en transmission

TB Twin Boundary (Joint de macle)

TF Twin Fault (Défaut de macle)

USF Unstable Stacking Fault (Défaut d'empilement instable)

UTF Unstable Twin Fault (Défaut de macle instable)

Introduction générale

L'introduction des défauts dans les matériaux peut induire un changement de leurs propriétés telles que les propriétés mécaniques et électriques. Lu et al. [1, 2] ont montré que les matériaux nano-maclés ont des propriétés mécaniques antagonistes, à savoir une grande limite d'élasticité et une bonne ductilité, tout en conservant une bonne conductivité électrique. L'association de ces deux propriétés mécaniques a également été observée par Anderoglu et al. [3].

Une macle est une partie du cristal qui est désorientée symétriquement par rapport à son environnement appelé matrice. Les macles sont délimitées par des joints de macle. Parmi ces joints de macles, on distingue les joints de macle cohérents (CTBs) et les joints de macle incohérents (ITBs). Les joints de macle incohérents sont séparés en deux catégories : les ITBs symétriques et les ITBs asymétriques. De récentes études se sont intéressées à plusieurs joints de macle $\Sigma 3$. Ces études montrent que les ITBs asymétriques se facettent en des CTBs $\Sigma 3\{111\}$ et des ITBs symétriques $\Sigma 3\{112\}$ et $\Sigma 3\{110\}$ [4–7], ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale de ces joints de macle [8–13]. A l'aide de la microscopie électronique à haute résolution, il a été montré que l'ITB $\Sigma 3\{112\}$ se dissocie pour former une phase appelée 9R [8, 10, 11, 13–20]. L'observation de cette phase 9R a été confirmée par des simulations atomistiques [11, 12]. La formation de la phase 9R a été expliquée par le glissement de dislocations partielles de Shockley initialement contenue dans le joint de macle [8, 17]. Par ailleurs, avec les expériences et les simulations numériques, on observe également la migration de l'ITB [1] lorsque le matériau est mis en température [10, 11, 21], ou alors lorsque le matériau est soumis à une déformation [22], ou à une irradiation [23, 24]. Cependant, une étude approfondie de la structure des CTBs et des ITBs, ainsi que du comportement des nano-macles en température et en déformation,

1. Dans la suite lorsqu'on parlera de l'ITB, il s'agira de l'ITB $\Sigma 3\{112\}$.

permettrait une meilleure compréhension du rôle de ces défauts dans les matériaux.

C'est dans cet optique que s'inscrit ce travail, qui a pour but d'étudier la structure des joints de macle $\Sigma 3$, l'interaction entre des joints de macle, ainsi que les propriétés mécaniques de films minces d'or nano-maclés en utilisant des expériences et des simulations numériques. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à des films minces d'or. L'or est un matériau qui présente une bonne conductivité électrique et thermique à température et pression ambiante. C'est également un matériau inoxydable.

Dans un projet dont l'objectif principal était au préalable de faire des expériences *in-situ* de traction de films minces d'or nano-maclés, pour différentes épaisseurs, sous rayonnement synchrotron, afin d'étudier le comportement des macles, nous avons majoritairement utilisé les simulations numériques pour étudier les joints de macle, ainsi que leur comportement lors des tests de déformation. En effet, nous avons souhaité avec les simulations numériques comprendre en détail les principaux joints de macle observés dans les films minces et compléter l'analyse des mécanismes observés expérimentalement.

Dans le premier chapitre, nous présenterons la plasticité et le maclage dans les matériaux CFC, les propriétés des matériaux nano-maclés et les joints de macle $\Sigma 3$, avant de préciser les objectifs de la présente étude.

Dans le second chapitre, nous décrirons les méthodes de calcul et d'analyse utilisées pour les simulations.

Le troisième chapitre portera sur la caractérisation des joints de macle $\Sigma 3$ cohérent ($\Sigma 3\{111\}$) ou incohérent ($\Sigma 3\{112\}$) isolés. Une étude détaillée de la phase 9R sera également présentée.

Le quatrième chapitre s'intéressera aux interactions entre deux ou plusieurs joints de macle cohérents ou incohérents dans un système contraint ou non. L'influence que ces joints de macles pourraient avoir sur les propriétés mécaniques des films minces sera également discutée dans ce chapitre.

Dans le cinquième chapitre, nous détaillerons la construction numérique d'un film mince avec une nano-macle se rapprochant de la configuration expérimentale, ainsi que les résultats obtenus lors des tests de traction.

Enfin, dans le sixième chapitre, nous présenterons l'élaboration des films minces d'or nano-maclés faite dans cette thèse, leur observation au microscope électronique en transmission

(MET) et les résultats obtenus lors des tests de déformation *in-situ* sous rayonnement synchrotron. Ces résultats seront comparés et discutés avec les résultats des simulations numériques obtenus dans le cinquième chapitre.

Chapitre Premier

État de l'art

Sommaire

1.1 Généralités sur les macles 6

1.1.1 Classification des macles 7

1.1.2 Plasticité dans les matériaux CFC 7

1.1.2.1 Dislocations dans les matériaux CFC 8

1.1.2.2 Maclage dans les matériaux CFC 10

1.2 Propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux nano-maclés 13

1.2.1 Propriétés mécaniques 15

1.2.1.1 Influence des nano-macles et de l'épaisseur des nano-macles sur la limite d'élasticité et la ductilité des matériaux nano-maclés 15

1.2.1.2 Influence de la direction de traction sur le maclage et les matériaux nano-maclés 17

1.2.1.3 Effets de taille des films minces sur les matériaux nano-maclés 18

1.2.2 Propriétés thermiques et électriques 20

1.3 Joints de macle Σ3 23

1.3.1 Généralités 23

1.3.2 Dépendance énergétique et facettage des joints Σ3 24

1.3.3 Observation expérimentale des joints de macle cohérents Σ3{111} et incohérents Σ3{112} 28

1.3.4 Relaxation des ITBs et phase 9R 28

1.3.5 Migration du joint de macle incohérent Σ3{112} 32

1.3.6 Champs de déplacements et interactions entre joints de macle 35

1.4 Objectifs de cette étude 37

1.1 Généralités sur les macles

Les macles ont été observées et décrites par Romé de l'Isle au 18e siècle. Ces dernières décennies, elles font l'objet de nombreuses études pour comprendre les mécanismes élémentaires à l'origine de leur formation et les propriétés intrinsèques qu'elles peuvent engendrer, en particulier à l'échelle nanométrique. Il existe plusieurs définitions de la macle. Une macle peut être définie comme étant une association orientée de deux ou plusieurs cristaux identiques, dits individus, reliés par une opération de symétrie (figure 1.1) [25]. Une macle peut également être définie comme étant une partie du cristal qui est désorientée symétriquement par rapport au reste du cristal appelé matrice. Dans cette thèse, nous utiliserons la deuxième définition lorsqu'on parlera de macle.



FIGURE 1.1 – Pyrite maclée en croix de fer de Colombie (macle par pénétration de trois cristaux). Source : https ://www.le-comptoir-geologique.com/macle-lexique.html. Droits réservés.

1.1.1 Classification des macles

Les macles peuvent être classées suivant plusieurs critères. Il existe trois grandes classifications : cristallographique, selon l'origine et morphologique [26].

♣ **Classification cristallographique**

Un individu d'une macle peut être transformé en un autre individu de la même macle par une opération de macle. On dit que ces individus sont symétriques par rapport à l'opération de macle. On distingue ainsi :

- les macles par réflexion ayant pour élément de macle un plan réticulaire qui est le plan de macle ;
- les macles par rotation ayant pour élément de macle une rangée qui est l'axe de macle.

♣ **Classification d'après l'origine**

Les macles peuvent être également classées en fonction de leur origine, on distingue notamment :

- les macles de croissance qui apparaissent au cours de la croissance du matériau ;
- les macles mécaniques qui apparaissent lorsque le matériau est soumis à une déformation.

♣ **Classification morphologique**

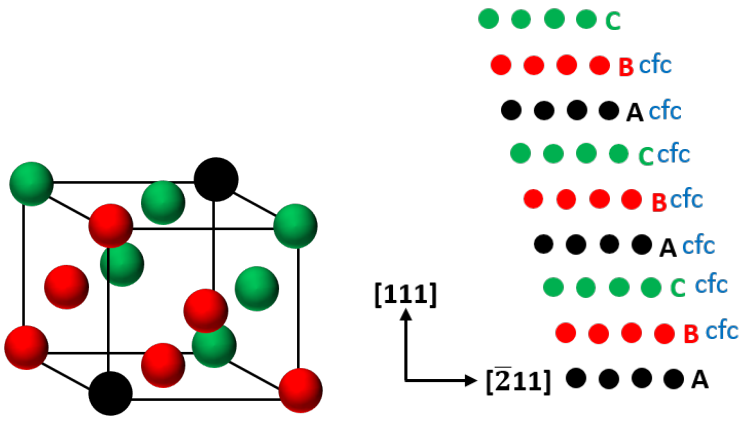
Les macles peuvent être également classées selon leurs configurations, pour cela on distingue :

- les macles simples composées de deux cristaux ;
- les macles multiples composées de plus de deux cristaux.

1.1.2 Plasticité dans les matériaux CFC

Dans les matériaux cubiques à faces centrées (CFC), il existe notamment deux modes de déformation plastique : le maclage mécanique et le glissement pur. Ces modes de déformation seront décrits dans la suite.

Un cristal est dit cubique à faces centrées (CFC) lorsque les nœuds de la maille sont situés aux huit sommets d'un cube et aux centres de chacune des faces du cube (figure 1.2.a). La



(a) (b)

FIGURE 1.2 – a) Représentation de la structure d'un cristal CFC (maille cubique). b) Projection suivant $[01\bar{1}]$ de l'empilement des plans {111} d'un cristal CFC. Les trois types de plan (A, B et C) correspondant à trois positions différentes le long de $[\bar{2}11]$, sont marqués par trois couleurs différentes.

maille conventionnelle (cubique) du cristal CFC possède 4 nœuds. Les plans les plus denses sont de type {111} et l'empilement de ces plans se fait suivant la répétition périodique ...ABCABCABCABC... (figure 1.2.b). La direction la plus dense est ⟨110⟩. Dans le cristal CFC la coordinence (nombre de voisins les plus proches) vaut 12, il y a 8 sites tétraédriques (vide laissé par 4 atomes) par maille conventionnelle et 4 sites octaédriques (vide laissé par 6 atomes) par maille conventionnelle.

1.1.2.1 Dislocations dans les matériaux CFC

Le problème de la réponse élastique des matériaux cisaillés a été traité en 1907 par Volterra [27]. Plusieurs opérations de cisaillement ont été considérées, par exemple le passage de dislocations qui sera conceptualisé plus tard. Plusieurs travaux ont été effectués par la suite sur les dislocations [28–31]. Une dislocation est caractérisée par sa ligne et son vecteur de Burgers $\overrightarrow{b}$ (quantité élémentaire de déformation engendrée) ; elle correspond à un désordre atomique local se propageant dans le matériau. L'énergie élastique engendrée par une dislocation est proportionnelle à b^2, c'est ce qui explique que les vecteurs de Burgers sont en général les plus petits possibles. C'est également ce qui a amené Frank [32] à proposer un critère de stabilité énergétique estimé avec b^2 (la somme des carrés des vecteurs de Burgers issus de la dissociation d'une dislocation est inférieure au carré du vecteur de Burgers de cette dislocation). L'association

d'une direction de glissement et du plan de glissement d'une dislocation forme un système de glissement. Le caractère d'une dislocation est défini par l'angle que forme la ligne de dislocation avec le vecteur de Burgers. Lorsque l'angle est égal à 90° on parle de dislocation coin et s'il est nul on parle de dislocation vis. Le caractère est dit mixte lorsque l'angle est différent des deux valeurs précédentes.

Une dislocation dont le vecteur de Burgers ($\overrightarrow{b}$) relie deux sites atomiques équivalents du réseau cristallin est appelée dislocation parfaite. Dans les matériaux CFC, le vecteur de Burgers le plus petit est égal à $\frac{1}{2}\langle 110\rangle$. Les plans de glissement dans les matériaux CFC sont en général les plans denses de type $\{111\}$. Le système de glissement le plus observé dans ces matériaux est donc $\{111\}\langle 110\rangle$. On distingue 12 systèmes de glissement $\{111\}\langle 110\rangle$ possibles. Cependant le système de glissement $\{100\}\langle 110\rangle$ est parfois observé dans certaines conditions bien précises (matériaux soumis à de hautes températures ou à des vitesses de déformations élevées) ou lors d'interactions entre défauts et dislocations [33–38].

Le passage d'une dislocation parfaite dont le système de glissement est $\{111\}\langle 110\rangle$ dans les matériaux CFC laisse l'empilement des plans $\{111\}$ identique. Ces dislocations parfaites peuvent se dissocier notamment en des dislocations dites dislocations partielles de Shockley de plus faible énergie dont le vecteur de Burgers est $\overrightarrow{b} = \frac{1}{6}\langle 112\rangle$ (figure 1.3). En appliquant le critère de stabilité énergétique proposé par Frank, on a la relation $b_{110}^2 > 2 \times b_{112}^2$. La réaction est donnée par :

$$\frac{1}{2}[110] = \frac{1}{6}[211] + \frac{1}{6}[12\bar{1}] \tag{1.1}$$

Le passage d'une de ces dislocations partielles de Shockley créé un défaut d'empilement intrinsèque car leurs vecteurs de Burgers ne correspondent pas à une translation du réseau. Si les deux dislocations partielles issues de la dissociation se suivent dans le même plan, celle qui est en tête (dite dislocation partielle de tête) créé le défaut d'empilement intrinsèque tandis que celle qui suit (dite dislocation partielle de queue) efface le défaut d'empilement créé par la partielle de tête. En tenant compte des dislocations partielles de Shockley, il y a 24 systèmes de glissement dans les matériaux CFC.

Thompson a introduit une présentation qui permet de décrire les différents systèmes de glissement dans les matériaux CFC. Ils sont présentés sous forme d'un tétraèdre (figure 1.4)

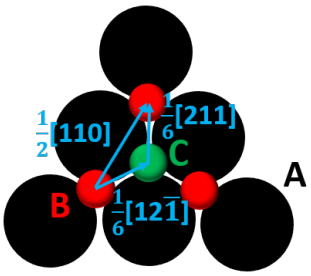


FIGURE 1.3 – Représentation de la dissociation d'une dislocation parfaite de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}[110]$ en deux dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers $\frac{1}{6}[211]$ et $\frac{1}{6}[12\bar{1}]$ dans un plan $(\bar{1}11)$.

décrit comme suit : les arêtes reliant les sommets A, B, C et D représentent les directions $\langle 110 \rangle$, et les faces (ABC), (ADC), (ABD) et (BCD) correspondent aux quatre plans $\{111\}$. Les vecteurs reliant deux sommets correspondent au vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite (par exemple $\overrightarrow{BA}$ est le vecteur de Burgers de la dislocation parfaite $\overrightarrow{b} = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$). Le vecteur formé par l'orthocentre d'une face (α, β, γ ou δ) et un sommet de cette face correspond à une dislocation partielle de Shockley (par exemple $\overrightarrow{A\delta}$ est le vecteur de Burgers de la dislocation partielle de Shockley $\overrightarrow{b} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$).

Il existe d'autres types de dislocations qui sont plus rarement observés expérimentalement, par exemple on peut citer les dislocations stair-rod (un exemple de vecteur de Burgers est $\overrightarrow{\delta\gamma}$) et les dislocations partielles de Frank (exemple de dislocation de vecteur de Burgers $\overrightarrow{D\delta}$). Elles peuvent provenir de l'interaction entre plusieurs dislocations, de la montée ou encore du glissement dévié.

1.1.2.2 Maclage dans les matériaux CFC

Dans les matériaux CFC le maclage est un mécanisme élémentaire souvent observé lors de la déformation plastique des matériaux. Il s'effectue par le glissement des dislocations partielles de Shockley sur des plans $\{111\}$ adjacents [40–44]. Le passage d'une dislocation partielle de Shockley change l'empilement des plans $\{111\}$ tel que A→B, B→C et C→A. Ce passage d'une dislocation partielle dans un plan atomique (ou entre deux plans atomiques) créé un défaut d'empilement intrinsèque (caractérisé par l'absence d'une lettre dans l'empilement) qui peut également être décrit comme deux plans atomiques dans un environnement de type hexagonal

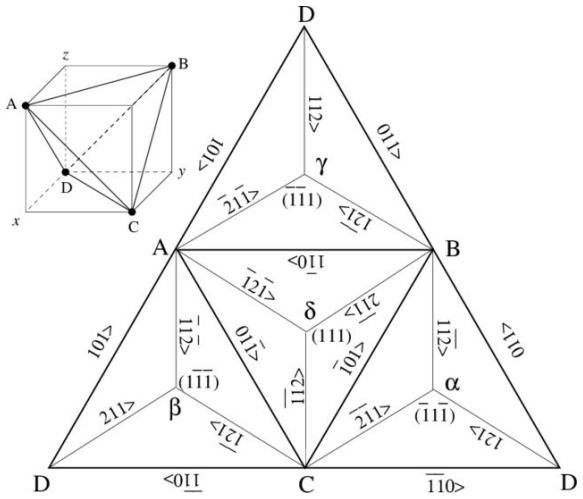


FIGURE 1.4 – Tétraèdre de Thompson représenté dans une maille de cristal CFC et patron du tétraèdre de Thompson ouvert à partir du sommet D. Les notations de Thompson y sont indiquées. La notation $uvw\rangle$ indique le sens du vecteur $[uvw]$. Figure extraite de [39].

compact[1] (HC) ...ABCACABCA... (figure 1.5.ii).

À la suite de la première dislocation, le passage d'une deuxième dislocation partielle de Shockley de même vecteur de Burgers dans un plan adjacent conduit à la formation d'un autre défaut d'empilement appelé défaut d'empilement extrinsèque, ce qui est équivalent à la présence d'une lettre supplémentaire dans l'empilement. L'empilement s'écrit alors ...ABCACBCAB... (figure 1.5.iii). Le défaut d'empilement extrinsèque peut aussi être considéré comme étant une macle constituée de deux joints de macle (joint de macle cohérent, CTB) séparés par un plan atomique et décrit avec deux plans atomiques dans un environnement HC séparés par un plan atomique dans un environnement CFC (figure 1.5.iii). Si, à la suite de la deuxième dislocation, d'autres dislocations partielles de Shockley de même vecteur de Burgers continuent de passer dans les plans adjacents au dessus de l'un des joints de macle, cela entraîne la croissance de la macle (figures 1.5.iv et 1.5.v).

La création de ces défauts d'empilement conduit à l'augmentation de l'énergie totale du système comparé au cristal CFC parfait. La figure 1.6 représente la courbe des énergies de défauts d'empilement généralisées et des barrières d'énergie associées [45–50]. Les notations utilisées sur la courbe sont les mêmes que celles utilisées dans la littérature [51, 52]. L'énergie de défaut d'empilement intrinsèque est notée γ_{ISF} (Intrinsic Stacking Fault Energy). La barrière

1. L'empilement des plans dans une structure hexagonal compact est ...ABABAB...

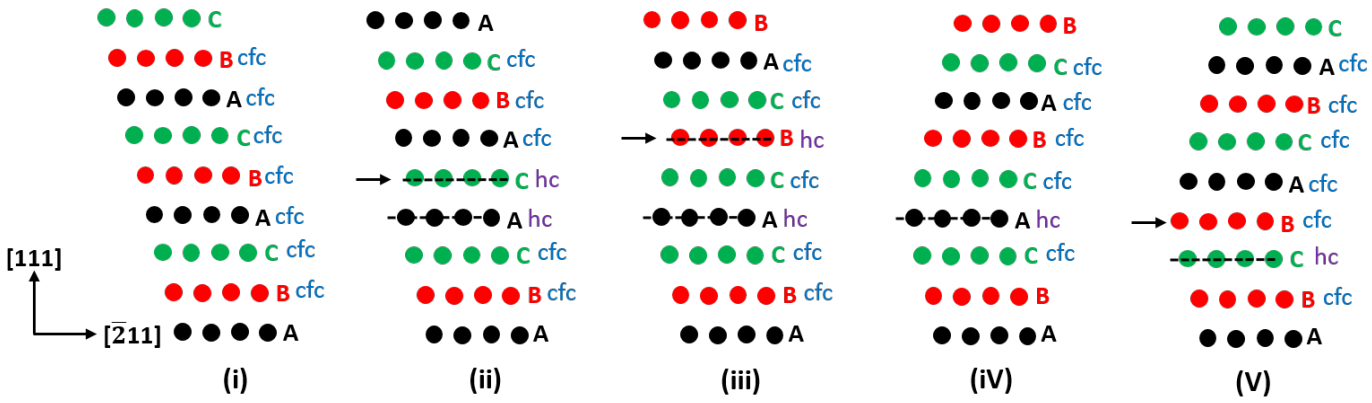


FIGURE 1.5 – Évolution de l'empilement des plans denses {111} pour plusieurs passages de dislocations (maclage). Le type de structure du cristal (CFC ou HC), correspondant à l'environnement d'un plan atomique est indiqué sur la figure. Le passage d'une dislocation partielle de Shockley est représenté par les flèches noires. i) cristal CFC parfait, ii) cristal avec un défaut d'empilement intrinsèque créé suite au passage d'une dislocation partielle de Shockley dans le cristal i), iii) cristal avec un défaut d'empilement extrinsèque crée suite au passage d'une dislocation partielle de Shockley dans le cristal ii), iv) croissance de la macle suite au passage de plusieurs dislocations dans le cristal iii) et v) croissance de la macle, en décalant le plan du joint de macle suite au passage d'une dislocation dans le cristal iv).

d'énergie nécessaire pour former un défaut d'empilement intrinsèque est notée γ_{USF} (Unstable Stacking Fault Energy). Ces deux grandeurs énergétiques sont déterminées à partir du profil énergétique obtenu lorsqu'une partie du cristal est déplacée parallèlement au plan de glissement d'un vecteur de Burgers d'une dislocation partielle de Shockley $\frac{1}{6}\langle 112\rangle$ matérialisant le passage d'un cristal CFC parfait à un cristal CFC avec défaut d'empilement intrinsèque (figures 1.5 et 1.6 de i à ii). La barrière d'énergie pour former un défaut d'empilement extrinsèque d'énergie γ_{ESF} (Extrinsic Stacking Fault Energy) est notée γ^{1}_{UTF} (Unstable Twin Fault Energy). Ces deux grandeurs sont déterminées à partir du profil énergétique lié au passage d'une dislocation partielle de Shockley sur un plan {111} adjacent au défaut d'empilement intrinsèque (figures 1.5 et 1.6 de ii à iii). Pour faire croître une macle d'épaisseur infinie d'un plan atomique, la barrière d'énergie à franchir est notée γ^{∞}_{UTF}. L'énergie d'un joint de macle est notée γ_{TF} ($\gamma_{ISF} \approx 2\gamma_{TF}$). γ^{∞}_{UTF} et γ_{TF} sont obtenues à partir du profil énergétique lié au passage d'une dislocation partielle de Shockley sur un plan {111} adjacent au joint de macle (figures 1.5 et 1.6 de iv à v). Dans la suite de la thèse l'énergie du joint de macle sera noté γ_{TB} (TB pour Twin Boundary) au lieu de γ_{TF}.

Dans les matériaux CFC, lorsque γ_{ISF} est faible, le matériau est généralement favorable au

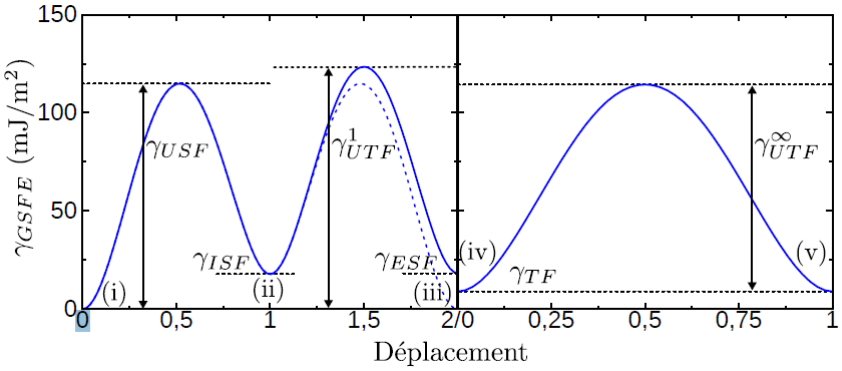


FIGURE 1.6 – Profil énergétique associé au passage successif sur des plans {111} adjacents de partielles de Shockley de même vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 112\rangle$ (lignes pleines). Ces courbes mettent en évidence les énergies de défauts d'empilement ISF, ESF et TF, ainsi que les barrières énergétiques γ_{USF} , γ^1_{UTF} et γ^∞_{UTF}. La ligne en pointillé bleue correspond au passage d'une dislocation partielle de queue. Les chiffres romains (i), (ii), ... renvoient à la figure 1.5. Figure extraite de [53].

maclage (l'or en est un exemple). Cependant on ne peut pas tenir compte uniquement de γ_{ISF}, il faut également prendre en compte les barrières d'énergies γ_{USF}, γ^1_{UTF} et γ^∞_{UTF} pour former une macle. Par exemple la barrière d'énergie à franchir pour former une nano-macle à partir d'un défaut d'empilement intrinsèque est $\gamma^1_{UTF} - \gamma_{ISF}$. Dans le cas où il y aurait une nucléation d'une partielle de queue, la barrière d'énergie pour effacer le défaut d'empilement intrinsèque est $\gamma_{USF} - \gamma_{ISF}$ (figure 1.6 de ii à iii, courbe en pointillé).

Le maclage peut également se produire lors de la croissance (l'élaboration) du matériau. Ces macles sont appelées macle de croissance comme évoqué précédemment. Le maclage a été par exemple observé lors de la croissance de l'or par plusieurs auteurs dans la littérature [54–57]. Les figures 1.7.a et 1.7.b montrent des macles de croissance observées dans deux films minces d'or d'épaisseurs respectives 60 nm et 160 nm.

1.2 Propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matériaux nano-maclés

Dans cette partie, nous présenterons les résultats sur les propriétés mécaniques des matériaux nano-maclés trouvés dans la littérature. Nous présenterons l'influence des nano-macles sur la limite d'élasticité du matériau, l'influence de la direction de traction et l'influence de

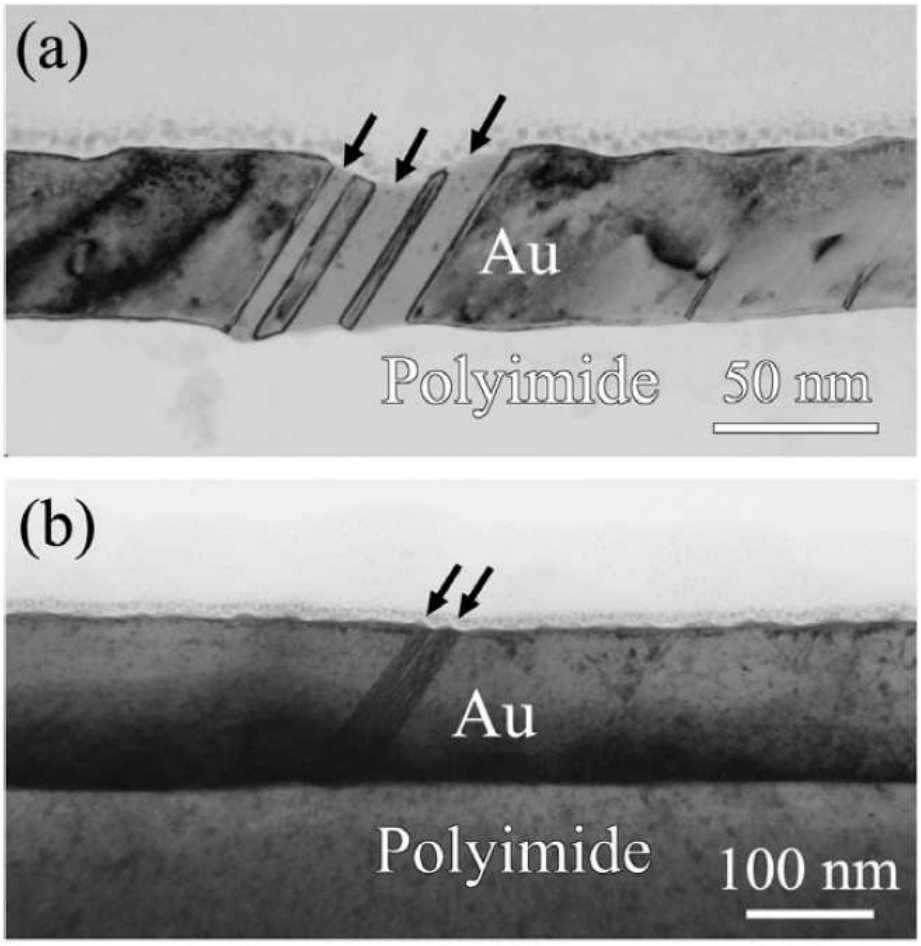


FIGURE 1.7 – Image MET des sections en coupe des films minces d'or d'épaisseurs a) 60 nm et b) 160 nm déposés sur un substrat polyimide. Les nano-macles indiquées par les flèches noires sont alignées suivant la direction d'observation. Figure extraite de [54].

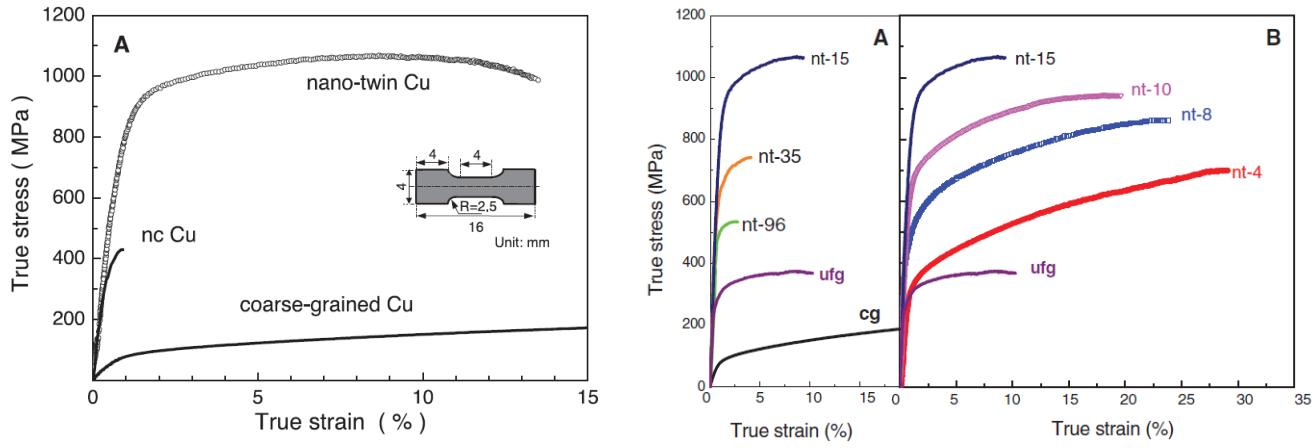
l'épaisseur du matériau sur les propriétés mécaniques d'un matériau nano-maclé. Nous présenterons également les propriétés électriques et thermiques de ces matériaux nano-maclés. Dans cette étude, nous appelons matériau nano-maclé tout matériau qui contient des nano-macles, et non uniquement des matériaux qui ont des macles parallèles à la surface du matériau comme c'est le cas pour certains auteurs.

1.2.1 Propriétés mécaniques

1.2.1.1 Influence des nano-macles et de l'épaisseur des nano-macles sur la limite d'élasticité et la ductilité des matériaux nano-maclés

Généralement plusieurs joints de macle sont introduits dans les matériaux afin d'améliorer les propriétés mécaniques. Les matériaux nano-maclés présentent de bonnes propriétés mécaniques comparé aux matériaux polycristallins avec des grains de grande taille et nanocristallins (figure 1.8.a obtenue à partir d'une étude expérimentale) [1]. Lu et al. [2], à l'aide de méthodes expérimentales, ont étudié l'influence de l'épaisseur des nano-macles sur la limite d'élasticité et sur la ductilité du cuivre. Ils montrent que lorsque l'épaisseur des nano-macles diminue, la ductilité augmente (figure 1.8.b). Lorsque l'épaisseur des nano-macles augmente la limité d'élasticité augmente jusqu'à une épaisseur de nano-macle critique de 15 nm, à partir de laquelle la limite d'élasticité diminue (figure 1.8.b). Lorsque l'épaisseur de la nano-macle augmente, la contrainte d'écoulement diminue (figure 1.8.b). D'autres études expérimentales [3], faites sur des films de cuivre nano-maclés ont mis en évidence le même comportement de la contrainte d'écoulement (contrainte nécessaire pour provoquer une déformation plastique) en fonction de l'épaisseur de la nano-macle. En effet, ces auteurs observent que lorsque l'épaisseur de la nano-macle diminue, la contrainte d'écoulement augmente (voir figure 1.9, les cercles rouges et jaunes, les carrés et les triangles bleus représentent les résultats pour les nano-macles).

Guo et al. [58] à l'aide de simulations atomistiques sur des nanofils d'or nano-maclés, ont montré qu'avec la diminution de l'épaisseur des nano-macles il y a une transition fragile/ductile du matériau due au changement de mécanisme dominant la déformation plastique. Des études similaires faites en utilisant des simulations atomistiques ont montré l'influence des joints de macle sur les propriétés mécaniques des nanofils (figure 1.10) et nanosphères de cuivre. En effet,



(a) (b)

FIGURE 1.8 – a) Courbes contrainte-déformation pour des échantillons de cuivre nano-maclés, des échantillons de cuivre à gros grains (avec une taille moyenne de grains supérieure à 100 μm) et des échantillons de cuivre nanocristallins (dont la taille moyenne de grains est supérieure à 30 nm). nc signifie nanocrystalline. Figure extraite de [1]. b) Influence de l'épaisseur moyenne des nano-macles sur la limite d'élasticité et la ductilité du matériau dans les échantillons de cuivre nano-maclés. La taille moyenne des grains dans les échantillons de cuivre ufg (ultrafine-grained) est de 500 nm et celle des échantillons cg (coarse-grained) est de 10 μm. nt signifie nanotwin. Figure extraite de [2].

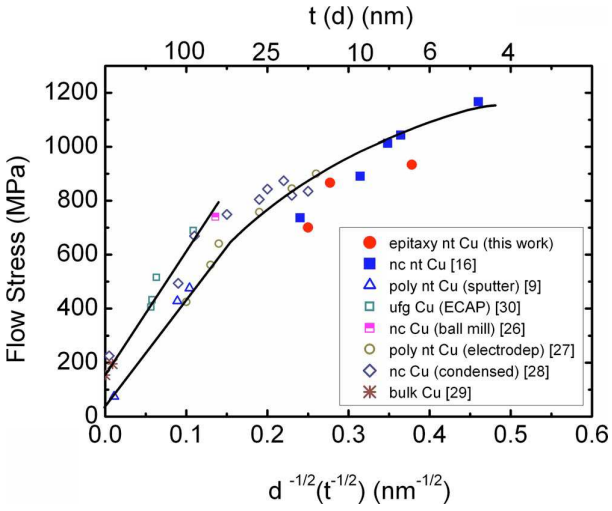


FIGURE 1.9 – Évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'épaisseur de la macle (t) ou de la taille de grain (d) pour les échantillons de cuivre nano-maclés et polycristallins. Les cercles rouges et jaunes, les carrés et triangles bleus représentent des résultats pour les nano-macles. nt, nc et ufg signifient respectivement nanotwin, nanocrystalline et ultrafine-grained. Figure extraite de [3].

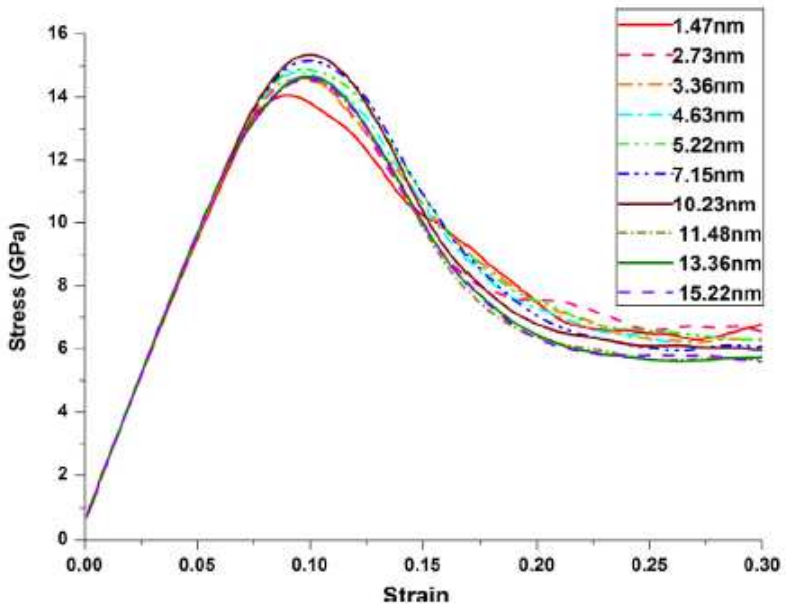


FIGURE 1.10 – Courbes contrainte-déformation de nanofils de cuivre nano-maclés pour différents distances entre joints de macle cohérents. Figure extraite de [59].

ces auteurs montrent que pour les nanofils, lorsque la distance entre joints de macles (épaisseur de la nano-macle) augmente, la limite d'élasticité du matériau augmente jusqu'à une distance critique de 10,23 nm à partir de laquelle elle diminue [59]. Pour les nanosphères [60], les auteurs montrent que lorsque l'épaisseur de la nano-macle augmente la limite d'élasticité du matériau diminue.

1.2.1.2 Influence de la direction de traction sur le maclage et les matériaux nano-maclés

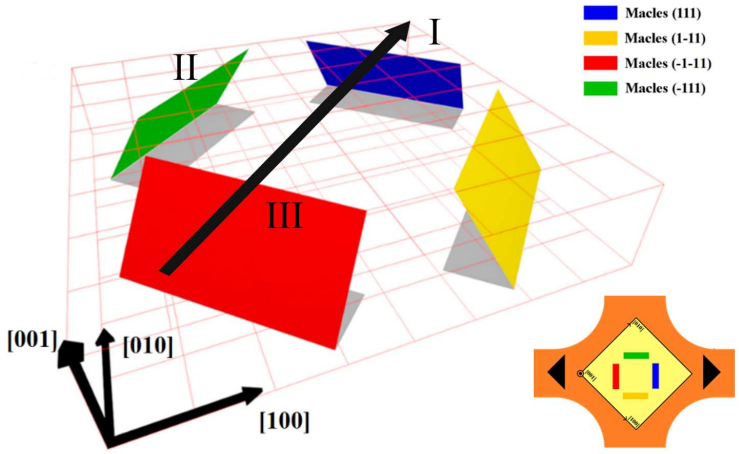
Les facteurs de Schmid sont utilisés pour connaître les systèmes de glissement privilégiés lors de la déformation d'un matériau selon une orientation précise, qu'il s'agisse des matériaux massifs, des films minces ou des nanofils [61]. J.W. Matthews en 1970 [62] à l'aide d'expériences de traction, a comparé la déformation de films minces monocristallins (platine, palladium, or, argent, cuivre, nickel) suivant les directions [100] et [110]. Il montre que, après une traction dans la direction [110], les échantillons présentent de grandes macles lenticulaires perpendiculaires à la direction de traction, d'une dizaine de microns de long et d'un micron de large, et les macles peuvent être parcourues d'une fissure en leur centre. Dans le cas de la traction suivant la direction [100], les échantillons montrent des macles allongées dans les 2 directions <110>

du plan du film, et des fissures au centre de certaines macles. Il conclut que le système de glissement activé dans les macles est {111}<110>, et que cela conduit à l'affinement du film au niveau des macles menant aux fissures puis à la rupture. J. Drieu La Rochelle et al. [57, 63] ont étudié le comportement des macles pour les tractions suivant les directions [100] et [110] lors des essais de déformation *in-situ*[2], sous rayonnement synchrotron sur un film mince d'or déposé par PVD (Physical Vapor Deposition) sur NaCl. Ils se sont intéressés à l'évolution du volume maclé dans un échantillon de 50 nm d'épaisseur à partir des figures de pôles. La géométrie du film mince est décrite sur la figure 1.11.a. Le film mince contient avant le test de traction, quatre familles de macles qui sont notées (111), $(1\bar{1}1)$, $(\bar{1}\bar{1}1)$ et $(\bar{1}11)$[3] comme on peut le voir sur la figure 1.11.a. Pour la direction de traction [110], les auteurs montrent que pour les macles (111) et $(\bar{1}\bar{1}1)$ dont les CTBs sont parallèle à la direction perpendiculaire à la direction de traction (figure 1.11.a), le volume de macle augmente de 450 % pour une déformation macroscopique de 4 %, tandis que pour les macles macles $(\bar{1}11)$ et $(1\bar{1}1)$ dont les CTBs sont parallèles à la direction de traction le volume de macle diminue relativement de 25 % (figure 1.11.b). Pour la direction de traction [100], ces auteurs n'observent aucune influence sur le comportement des macles [57].

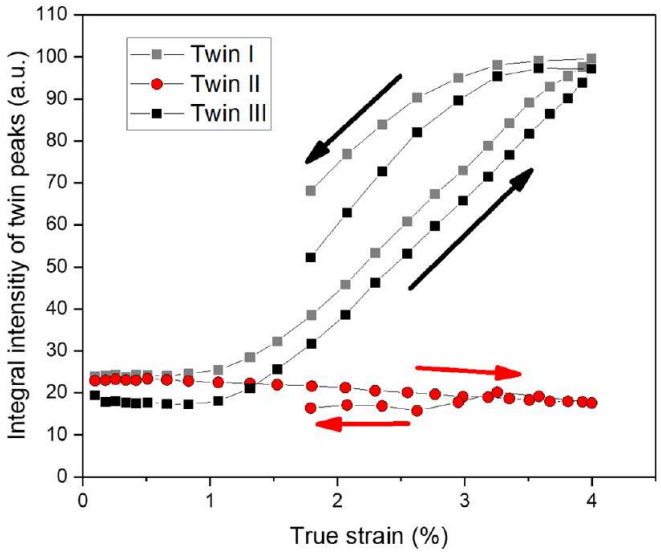
1.2.1.3 Effets de taille des films minces sur les matériaux nano-maclés

G. Dehm et al. [64] ont montré un effet de l'épaisseur du film déposé sur la densité de macles au sein du film, pour des films minces d'or déposés sur des monocristaux de NaCl. Ces films minces sont ensuite transférés sur du Kapton® avant d'être déformés. Ils expliquent l'apparition de macles au sein de leur film mince d'or par la compression équibiaxiale causée par le refroidissement du substrat de NaCl et l'écart important de coefficient de dilatation thermique entre l'or et le sel. Ils montrent à l'aide d'une analyse quantitative basée sur les images MET que la densité de macles augmente quand l'épaisseur du film diminue (figure 1.12.a), pour des films compris entre 40 et 160 nm d'épaisseur. Les films les plus fins ont tendance à favoriser le maclage. P. A. Gruber et al. [65] ont étudié l'effet de l'épaisseur du film mince sur la contrainte

2. Le film mince est élaboré sur du NaCl et est ensuite transféré sur Kapton® avant d'être déformé.
3. Ces plans correspondent aux CTBs qui délimitent la macle et sont ici utilisés pour dénommer chaque famille de macle.



a)



b)

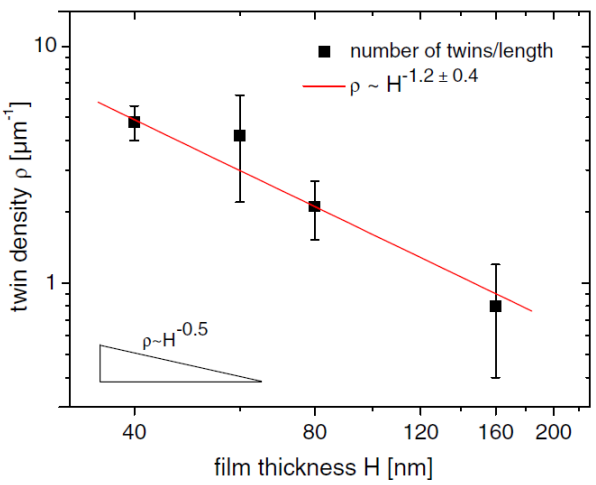
FIGURE 1.11 – a) Orientation du film par rapport à l'axe de sollicitation [110] et représentation des quatre plans {111}. Figure extraite de [57]. b) Volume de macle en fonction de la déformation macroscopique pour trois orientations de macles (Twin I = (111) en gris, twin II = $(\bar{1}11)$ en rouge et twin III = $(\overline{11}1)$ en noir). Figure extraite de [63].

d'écoulement pour des films minces d'or monocristallin déposés sur substrat NaCl et déformés en traction. Ils montrent que lorsque l'épaisseur du film augmente, la contrainte d'écoulement plastique diminue (figure 1.12.b). De ces deux études précédentes, on déduit que la contrainte d'écoulement augmente avec la densité de macle. Ceci est en accord avec les travaux de Lu et al. [2] où les auteurs montrent également que la contrainte d'écoulement diminue lorsque l'épaisseur des nano-macles augmente pour des épaisseurs supérieures à 15 nm (figure 1.8.b). La figure 1.12.c montre une image MET en champ sombre des joints de macles rencontrés dans des échantillons de films minces utilisés pour les expériences de la figure 1.12.a.

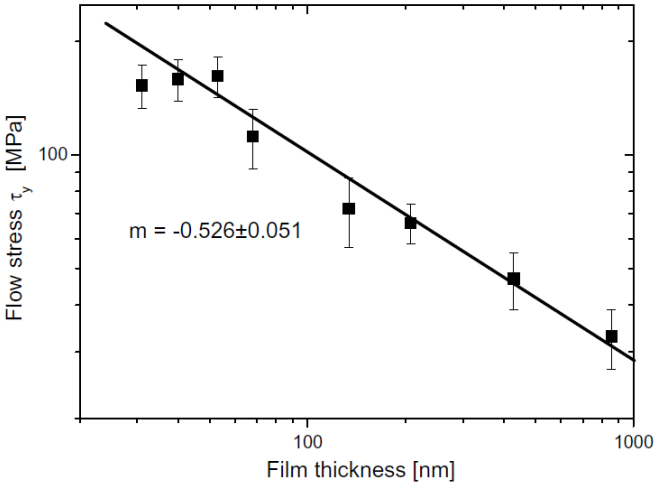
Un changement de mécanisme de déformation en fonction de l'épaisseur des films d'or monocristallins (déposés sur substrat de NaCl) lors d'une traction dans la direction [100] a été observé par S.H. Oh et al. [54]. En effet, ces auteurs ont effectué des expériences de traction *in situ* en microscopie électronique en transmission sur quatre films d'épaisseurs différentes (40, 60, 80 et 160 nm). Ils ont observé que pour le film épais (160 nm), le mécanisme principal de déformation est le glissement de dislocations parfaites $\frac{1}{2}\langle 110\rangle$. Pour les films fins (80, 60 et 40 nm), le mécanisme de déformation est le glissement de dislocations partielles de Shockley. Ceci signifie que lorsque l'épaisseur du film mince diminue, le mécanisme de déformation privilégié est celui du glissement des dislocations partielles de Shockley.

1.2.2 Propriétés thermiques et électriques

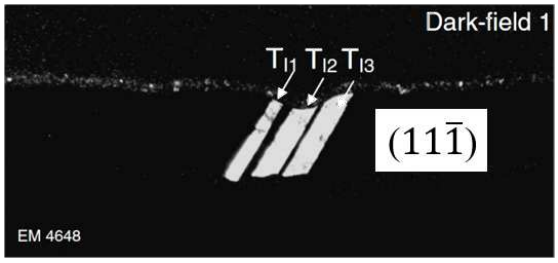
Les matériaux nano-maclés ne présentent pas que de bonnes propriétés mécaniques, ils ont également de bonnes propriétés thermiques et électriques. Zhang et al. [66] ont montré la stabilité thermique des joints de macle dans le cuivre comparé aux joints de grains qui ne sont pas stables en température (figure 1.13). En effet ces auteurs observent que lorsque la température augmente, l'épaisseur des nano-macles ne varie presque pas tandis que la taille des grains augmente avec la température. De plus les nano-macles ne dégradent presque pas la conductivité électrique dans les matériaux [1, 67] (figure 1.14.a). La figure 1.14.a montre que la conductivité des matériaux nano-maclés est approximativement égale à celle des matériaux à gros grains, et cette conductivité est très grande devant la conductivité des matériaux nanocristallins. Par ailleurs, lorsque l'épaisseur des nano-macles augmente la résistivité diminue et donc la conductivité électrique augmente (figure 1.14.b) [3].



(a)



(b)



(c)

FIGURE 1.12 – a) Densité de macle en fonction de l'épaisseur du film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [64]. b) Contrainte d'écoulement à une déformation permanente de 0,5 % en fonction de l'épaisseur du film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [65]. c) Image en champ sombre des joints de macle (11$\bar{1}$) dans un film mince d'or monocristallin. Figure extraite de [64].

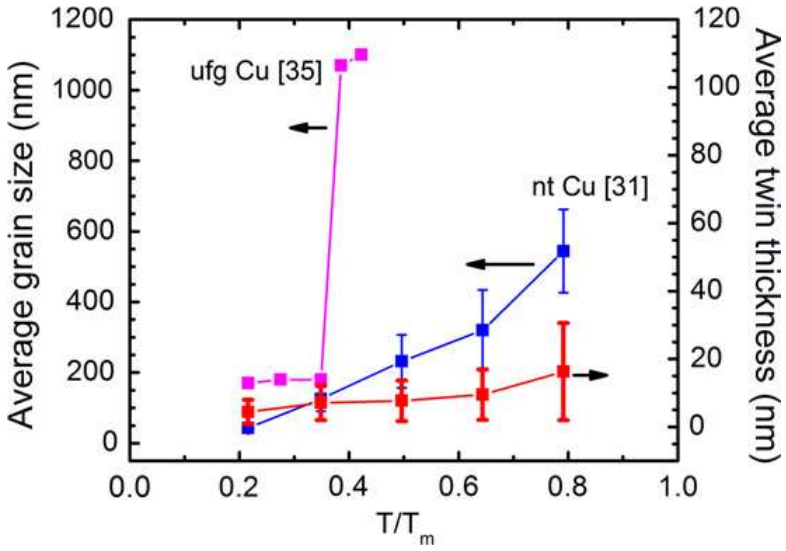
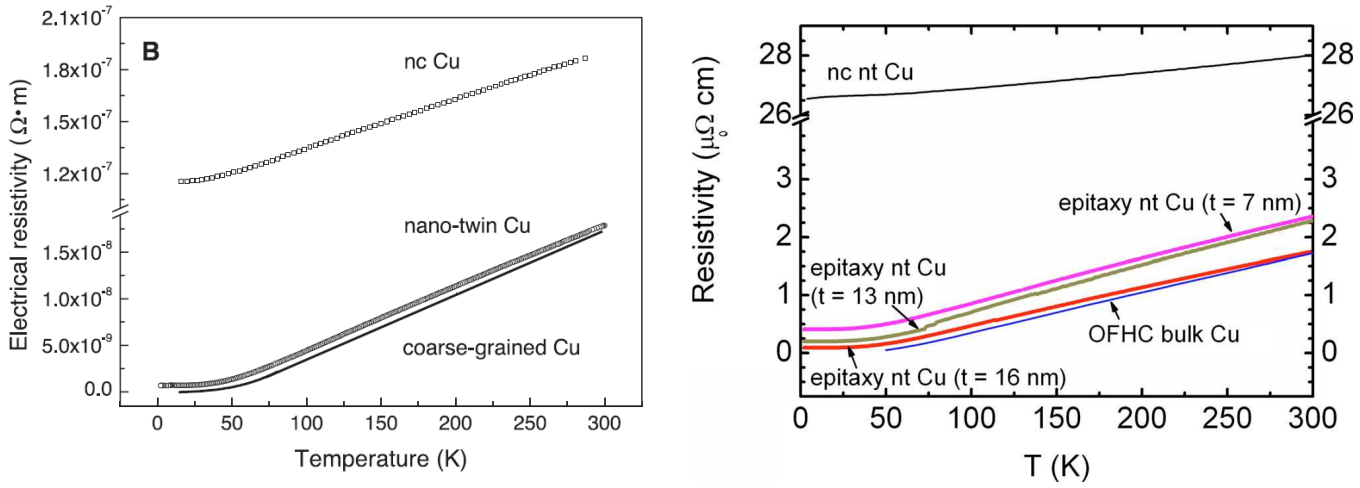


FIGURE 1.13 – Évolution de la taille moyenne des grains et de l'épaisseur des macles dans des films minces nano-maclés de cuivre en fonction de la température de recuit (courbes bleue et rouge). La courbe rose représente l'évolution la taille moyenne des grains dans le cuivre à grains ultrafins en fonction de la température (figure extraite de [68]). nt = nanotwin, ufg = ultrafine-grained et $T_m \sim 1356$ K est la température de fusion du cuivre. Figure extraite de [66].



(a) (b)

FIGURE 1.14 – Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des échantillons de cuivre a) nano-cristallins, nano-maclés et à gros grains. Figure extraite de [1]. b) Évolution de la résistivité en fonction de la température pour des échantillons de cuivre nano-maclés avec différentes épaisseurs de nano-macles (7-16 nm). nt et nc signifient respectivement nano-maclé et nanocristallin. Figure extraite de [3].

1.3 Joints de macle Σ3

1.3.1 Généralités

Considérons deux grains avec des réseaux respectifs R1 et R2, on appelle CSL (Coincidence Site Lattice) le plus petit réseau primitif de coïncidence formé par l'union de ces deux grains. L'indice de coïncidence Σ peut être obtenu par la formule :

$$\Sigma = \frac{V_{CSL}}{V_{MP}} \tag{1.2}$$

avec V_{CSL} le volume de la maille du plus petit réseau de coïncidence et V_{MP} le volume de la maille du plus petit réseau primitif du cristal [69–71]. Les indices de coïncidence sont toujours impairs pour les matériaux de symétrie cubique [70]. L'indice de coïncidence représente également l'inverse de la densité de nœuds en commun formée par l'union des deux grains. Une autre méthode plus simple permettant de déterminer l'indice de coïncidence consiste à compter le nombre d'atomes parcouru suivant une direction pour avoir une coïncidence. C'est cette méthode qui sera utilisée pour l'exemple ci-dessous.

L'indice de coïncidence Σ3 est utilisé pour décrire les joints de macle dans les matériaux dont la densité de noeuds en commun entre les deux cristaux est de $\frac{1}{3}$. Nous allons prendre comme exemple les deux joints de macle {111} et {112} au cœur de cette étude ($\{hkl\}$ représente le plan commun aux deux grains formant le joint de macle) appelés respectivement joints de macle cohérent (CTB, Coherent Twin Boundary) et incohérent (ITB, Incoherent Twin Boundary). Les figures 1.15.a et 1.15.b montrent les réseaux dichromatiques de ces deux joints de macle formés à partir de deux cristaux. Le rectangle montre la plus petite maille du réseau primitif de coïncidence formé par les deux grains. À l'aide de la numérotation sur le schéma, on observe qu'en parcourant la direction suivant laquelle sont placées les atomes rouges ou bleus situés dans le rectangle, il y a coïncidence tous les trois atomes, ce qui veut dire que l'indice de coïncidence est 3. Comme l'indice de coïncidence est 3, on parle donc de joints de macle Σ3. Les figures 1.15.c et 1.15.d montrent respectivement les structures atomiques d'un CTB et d'un ITB formées à partir des réseaux dichromatiques des figures 1.15.a et 1.15.b.

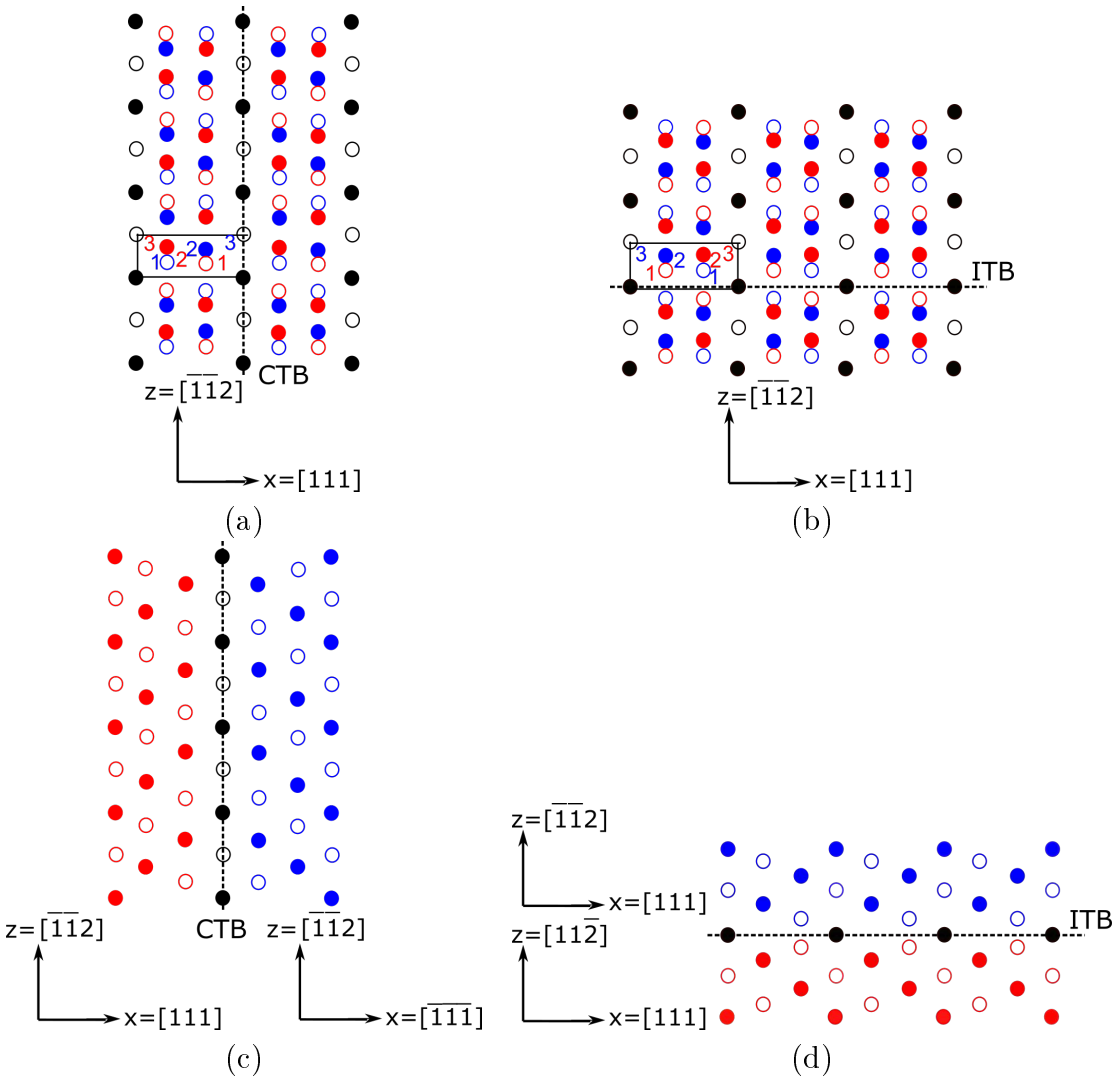
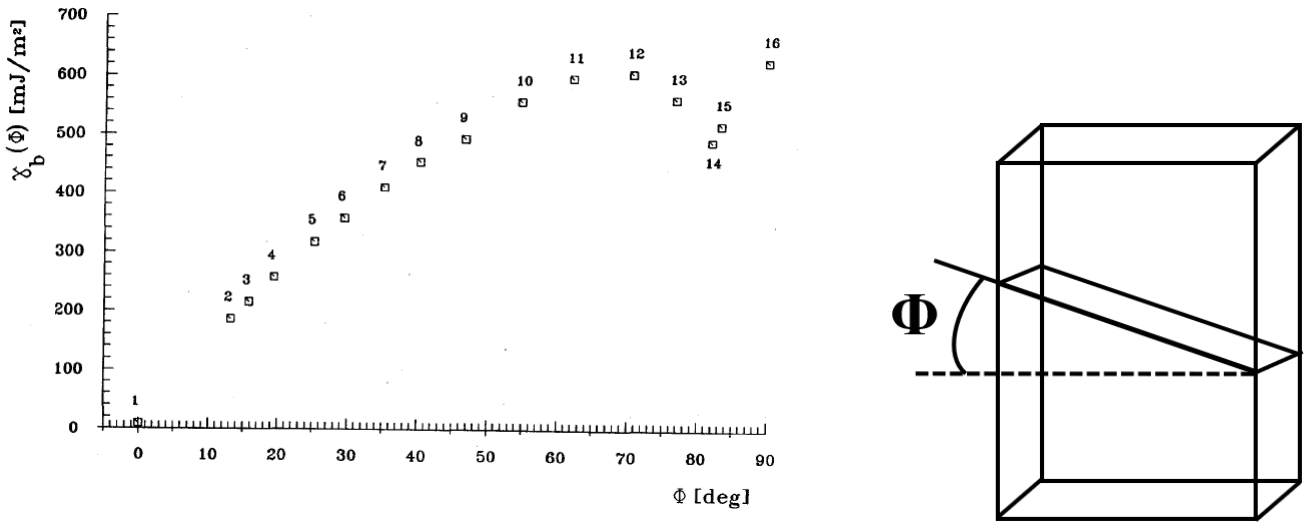


FIGURE 1.15 – Réseaux dichromatiques de deux grains (rouge et bleu) avec respectivement a) un CTB et b) un ITB. Les cercles pleins et vides représentent les atomes situés à différentes hauteurs suivant [1$\bar{1}$0]. La ligne en pointillé représente le joint de macle. Les cercles de couleur rouge, bleu et noir représentent respectivement les atomes du premier grain, du second grain et des sites de coïncidence. Le rectangle représente la maille du plus petit réseau de coïncidence. Les numéros indiqués dans le rectangle servent à compter le nombre d'atomes parcouru suivant une direction pour avoir une coïncidence. Structures c) d'un CTB et d) d'un ITB obtenues à partir des réseaux dichromatiques de a) et de b) respectivement.

1.3.2 Dépendance énergétique et facettage des joints Σ3

L'énergie du joint de macle Σ3 ou des joints de grains dépend de l'inclinaison du plan de joint de macle ou du joint de grain [72]. La figure 1.16.a, obtenue par Wolf et al. [14, 73] montre par exemple l'énergie des joints de macle Σ3 en fonction de l'inclinaison du plan du joint de macle Φ (figure 1.16.b). Cependant, il n'y a pas de réelle corrélation entre l'énergie du joint

de macle et l'angle d'inclinaison Φ. L'énergie la plus petite de cette courbe correspond à celle du CTB Σ3{111} (point numéro 1 sur la courbe, Φ = 0°). Wolf et al. observent un minimum d'énergie pour Φ = 82° (point numéro 14 sur la courbe) ce qui n'était pourtant pas attendu. Le minimum était attendu à Φ = 90° (point numéro 16 sur la courbe), ce qui correspond à l'ITB Σ3{112}, comme montré par Sutton et al. à l'aide de critères géométriques [74]. En effet Sutton et al. expliquent que les autres joints de macle vont se facetter en des joints de macle Σ3{111} et Σ3{112}, ce qui justifierait le fait que ces deux joints de macles auraient les énergies les plus faibles. L'observation du minimum au point numéro 14 au lieu de 16 a été expliquée par les auteurs de la façon suivante : avant relaxation le joint de macle à Φ = 90° (ITB Σ3{112}) est symétrique, mais après relaxation on constate à l'aide des simulations numériques que cette symétrie est brisée et que l'empilement des plans à l'interface des deux grains est changé, car il y a formation d'une phase différente de la phase CFC (cette autre phase sera discutée dans le paragraphe 1.3.4). C'est ce qui explique une énergie plus élevée qu'attendue pour le joint de macle à Φ = 90°.



a) b)

FIGURE 1.16 – a) Énergie des joints de macle Σ3 dans le cuivre en fonction de l'angle d'inclinaison (Φ) du plan de joint de macle. Figure extraite de [14]. b) Définition de l'angle d'inclinaison Φ : rotation du joint de macle autour de la direction $[01\bar{1}]$. Φ = 0° correspond au joint de macle Σ3{111} et Φ = 90° correspond au joint de macle Σ3{112}.

Les joints de macle Σ3 sont généralement classés en plusieurs catégories. On distingue les joints de macle Σ3{111} appelés joints de macle cohérents (CTBs), les joints de macle Σ3{112}

et Σ3{110} appelés joints de macle incohérents symétriques (ITBs) et les autres appelés joints de macle incohérents asymétriques. Le facettage des joints de macle a été prédit et observé dans la littérature [73, 74]. L'étude des joints de macle de flexion autour de la direction ⟨110⟩ à l'aide de simulations atomistiques par Wang et al. [4] révèle que les joints de macle Σ3{111} et Σ3{112} sont thermodynamiquement stables. Les joints de macle asymétriques (obtenus par rotation autour de la direction ⟨110⟩) se facettent pour former des terrasses constituées des joints de macle stables Σ3{111} et Σ3{112} (figure 1.17). Une étude numérique plus générale sur les joints de macle de tous types (pas uniquement ceux obtenus par rotation autour de la direction ⟨110⟩) a mis en évidence que, en plus des joints de macle Σ3{111} et Σ3{112}, les joints de macle Σ3{110} sont également stables [5]. Cette étude montre en effet que le joint de macle Σ3{743}, par exemple, se facette en des joints de macle Σ3{111}, Σ3{112} et Σ3{110} (figure 1.18). D'autres travaux sur les matériaux nano-maclés utilisant des simulations atomistiques ont mis en évidence la stabilité des joints de macle {110} [6, 7]. Le facettage des joints de macle Σ3 asymétriques a également été observé par d'autres études numériques [75, 76] et confirmé par des études expérimentales dans des échantillons de cuivre (figure 1.19) [9].

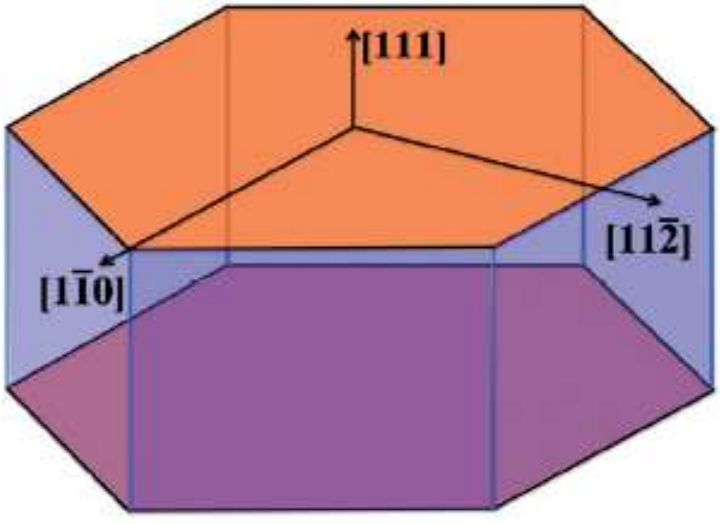


FIGURE 1.17 – Morphologie prédite d'un grain dans un matériau CFC nano-maclé : facettage des joints de macle Σ3. Figure extraite de [4].

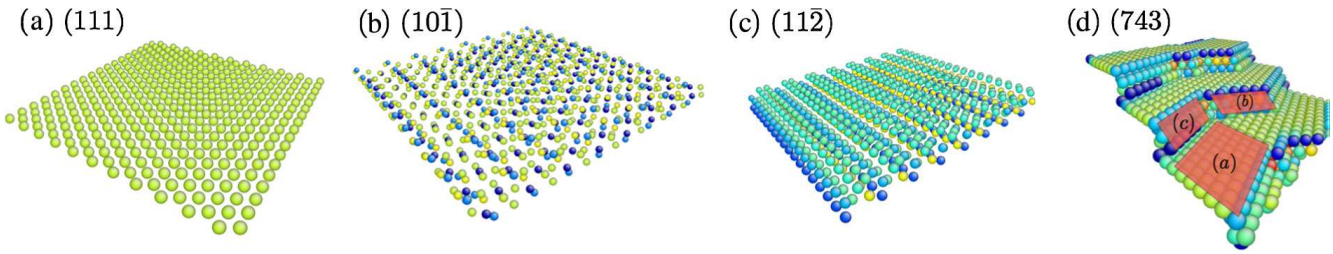


FIGURE 1.18 – Structures des interfaces a) Σ3{111}, b) Σ3{10$\bar{1}$}, c) Σ3{11$\bar{2}$} et d) structure facettée du joint de macle Σ3{743} dans l'aluminium. Figure extraite de [5].

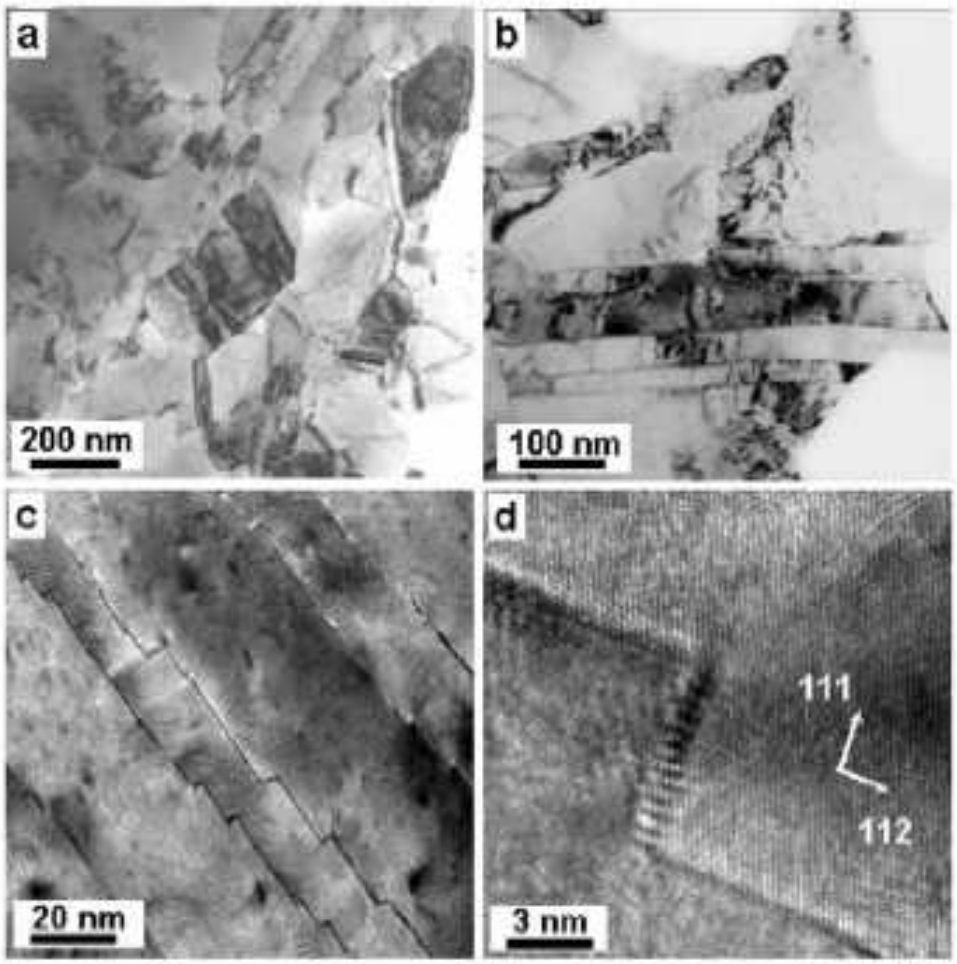


FIGURE 1.19 – a) et b) Micrographies MET montrant la microstructure générale des grains et des bandes de macles parallèles dans le cuivre. c) et d) Joints de macle facettés en des joints de macle cohérents Σ3{111} et incohérents Σ3{112}. Figure extraite de [9].

1.3.3 Observation expérimentale des joints de macle cohérents $\Sigma3\{111\}$ et incohérents $\Sigma3\{112\}$

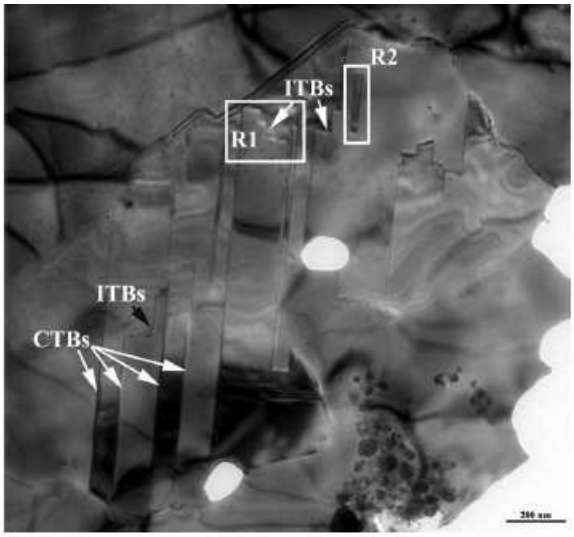
Les joints de macle cohérents $\Sigma3\{111\}$ (CTBs) et incohérents $\Sigma3\{112\}$ (ITBs) sont deux joints stables thermodynamiquement comme nous venons de le voir. Cela explique pourquoi ils sont généralement observés expérimentalement [8, 73]. Plusieurs études sur les matériaux nano-maclés ont permis d'observer avec la microscopie électronique en transmission (MET) haute résolution les CTBs et les ITBs dans le cuivre (figures 1.19 et 1.20) et l'argent [9–13]. Medlin et al. [8] ont mis en évidence que l'ITB est constitué d'un ensemble périodique de trois dislocations dont une est une dislocation coin (c'est-à-dire que l'angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation est de 90°) et les deux autres sont des dislocations mixtes (avec un angle entre le vecteur de Burgers et la ligne de dislocation de 30°).

1.3.4 Relaxation des ITBs et phase 9R

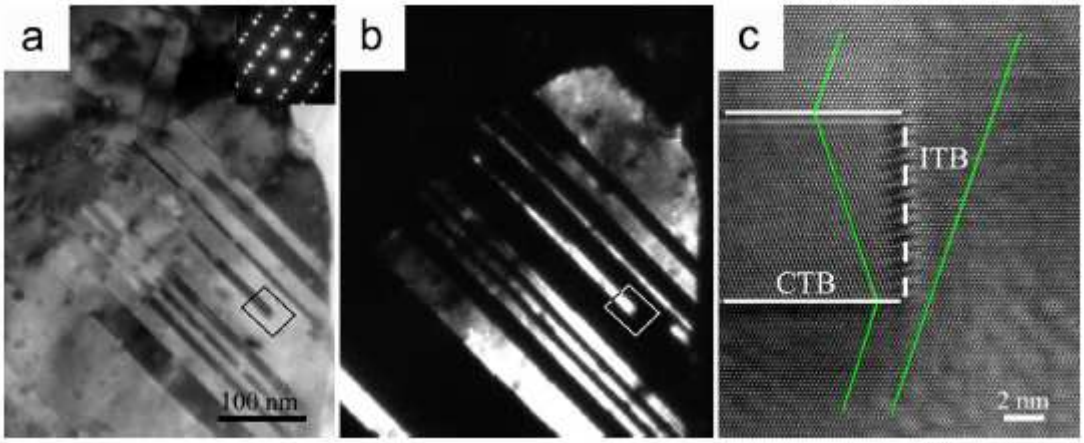
L'empilement des plans {112} dans les matériaux CFC a une périodicité de six plans atomiques et peut être décrit par ...UVWXYZ... (figure 1.21). Des études expérimentales et numériques ont mis en évidence au niveau des ITBs la présence d'une phase différente de la phase CFC qui provient de la dissociation de l'ITB. Elle est appelée phase 9R (figure 1.22) [8, 10–13, 15–21, 73, 77–82].

Wang et al. [79] ont étudié en détail la structure de l'ITB afin d'expliquer sa dissociation. Ils ont notamment étudié les ITBs de type I et II obtenus à l'aide du réseau dichromatique (figures 1.23.a et 1.23.b). Ces ITBs peuvent être décrits par un ensemble périodique de dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers $\overrightarrow{b_1}$, $\overrightarrow{b_2}$ ou $\overrightarrow{b_3}$ tels que $\overrightarrow{b_1} + \overrightarrow{b_2} + \overrightarrow{b_3} = 0$ (par exemple $\overrightarrow{b_1} = \frac{1}{6}[11\bar{2}]$, $\overrightarrow{b_2} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$ et $\overrightarrow{b_3} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$) et de même ligne de type $\langle 110 \rangle$ contenue dans le plan {112} de l'ITB (par exemple $[1\bar{1}0]$ pour un plan de l'ITB $(11\bar{2})$). Ainsi, pour l'ITB de type I, l'empilement des dislocations de Shockley est $\overrightarrow{b_2} : \overrightarrow{b_1} : \overrightarrow{b_3}$ alors que pour l'ITB de type II, l'empilement est $\overrightarrow{b_1} : -2\overrightarrow{b_1} : \overrightarrow{b_1}$. Les structures relaxées des deux types d'ITB visualisées en utilisant l'énergie potentielle ainsi que les disregistry[4] des deux types ITBs sont représentées

4. Le disregistry est une évolution des positions relatives d'une paire d'atomes situés de part et d'autre du plan de glissement après le passage de la dislocation. Nous détaillerons le calcul du disregistry dans le paragraphe 3.3.1 du chapitre 3.



I)



II)

FIGURE 1.20 – I) Observation à l'aide du MET des CTBs et ITBs dans l'argent (l'échelle sur la figure est de 200 nm). Figure extraite de [12]. Image MET des CTBs et ITBS en II.a) champ clair et II.b) champ sombre. II.c) Image MET à haute résolution des CTBs et ITBs ; la ligne verte indique l'orientation du réseau. Figure extraite de [13].

pour le cuivre sur les figures 1.23.c-1.23.f. Pour le cuivre, l'ITB de type I a une énergie plus petite (590 mJ/m^2) que celle du type II (714 mJ/m^2) ce qui veut dire que l'ITB de type I est plus stable que l'ITB de type II. Les structures relaxées montrent la formation de la phase 9R. Cette phase est désorientée par rapport à la phase CFC d'un angle dont la valeur théorique est de $\theta = \arctan(b/(a\sqrt{3})) \Leftrightarrow \theta = 13{,}26°$ avec $b = a\sqrt{6}/6$ la norme du vecteur de Burgers d'une dislocation partielle de Shockley et a le paramètre de maille du matériau (figure 1.24) [73]. L'angle θ se calcule à partir du modèle de Read et Shockley pour les joints de grains de flexion de faible angle. Lors de la relaxation, les dislocations coin $\overrightarrow{b_1}$ vont glisser créant ainsi

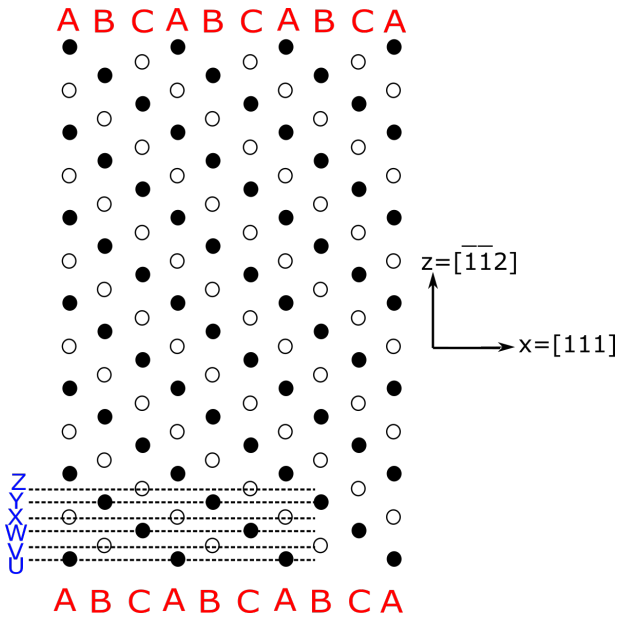


FIGURE 1.21 – Représentation de la structure d'un cristal CFC projetée suivant la direction [$\bar{1}$10] et description de l'empilement des plans {112} (...UVWXYZ...) et {111} (...ABC..).

un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans. C'est ce qui conduit à la formation de la phase 9R dont l'empilement est de type ABCBCACABA. Les épaisseurs de la phase 9R mesurées par Wang et al. à partir du disregistry pour les deux types d'ITBs dans le cuivre sont respectivement 0,80 nm et 0,85 nm. Lorsqu'on applique un cisaillement dans le plan (xy) (figure 1.24.b) l'épaisseur de cette phase 9R augmente suite au glissement des dislocations $\overrightarrow{b_1}$.

D'autres études se sont intéressées à la détermination de l'épaisseur de cette phase 9R issue de la dissociation de l'ITB {112}. Étant donné que la phase 9R est une séquence d'empilement de neuf plans avec un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans, certains auteurs dans la littérature ont étudié l'influence de l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque sur l'épaisseur de la phase 9R. Une étude utilisant des simulations numériques avec quatre matériaux (argent, cuivre, palladium et aluminium) d'énergies de défauts d'empilement intrinsèques différentes a montré que lorsque l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque augmente, l'épaisseur de la phase 9R diminue [80]. Cependant une autre étude, expérimentale, et faisant varier l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque du cuivre par ajout d'aluminium à différentes concentrations, a montré l'inverse, c'est-à-dire une augmentation de l'épaisseur de la phase 9R lorsque l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque augmente [82]. Dans le chapitre 3 de cette thèse, nous discuterons sur les paramètres qui peuvent influencer l'épaisseur de la phase 9R ainsi que de la

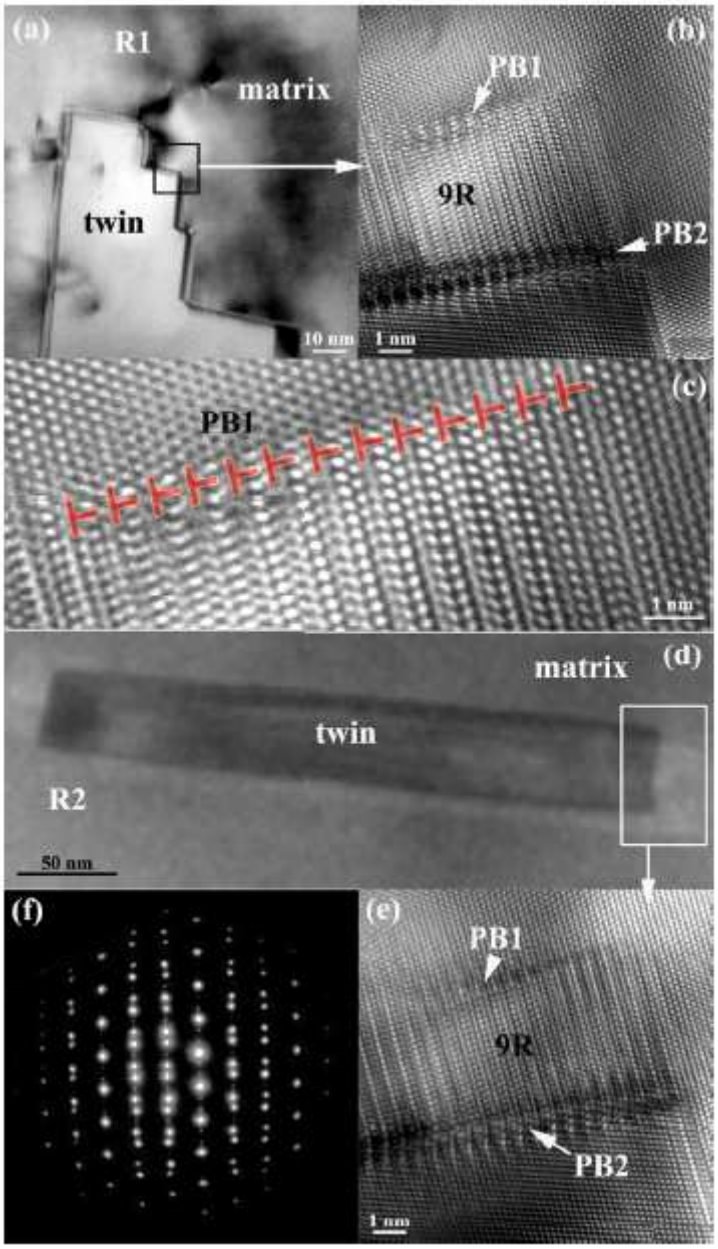


FIGURE 1.22 – a) Image MET d'une macle constituée de CTBs et d'ITBs dans l'argent, b) et c) image à haute résolution de l'interface de l'ITB mettant en évidence la phase 9R et les dislocations coin, d) image MET de la macle et de la matrice, e) image à haute résolution de la phase 9R et f) cliché de diffraction de la phase 9R. Figure extraite de [12].

contradiction dans les résultats sur l'épaisseur de la phase 9R entre les simulations numériques et les expériences.

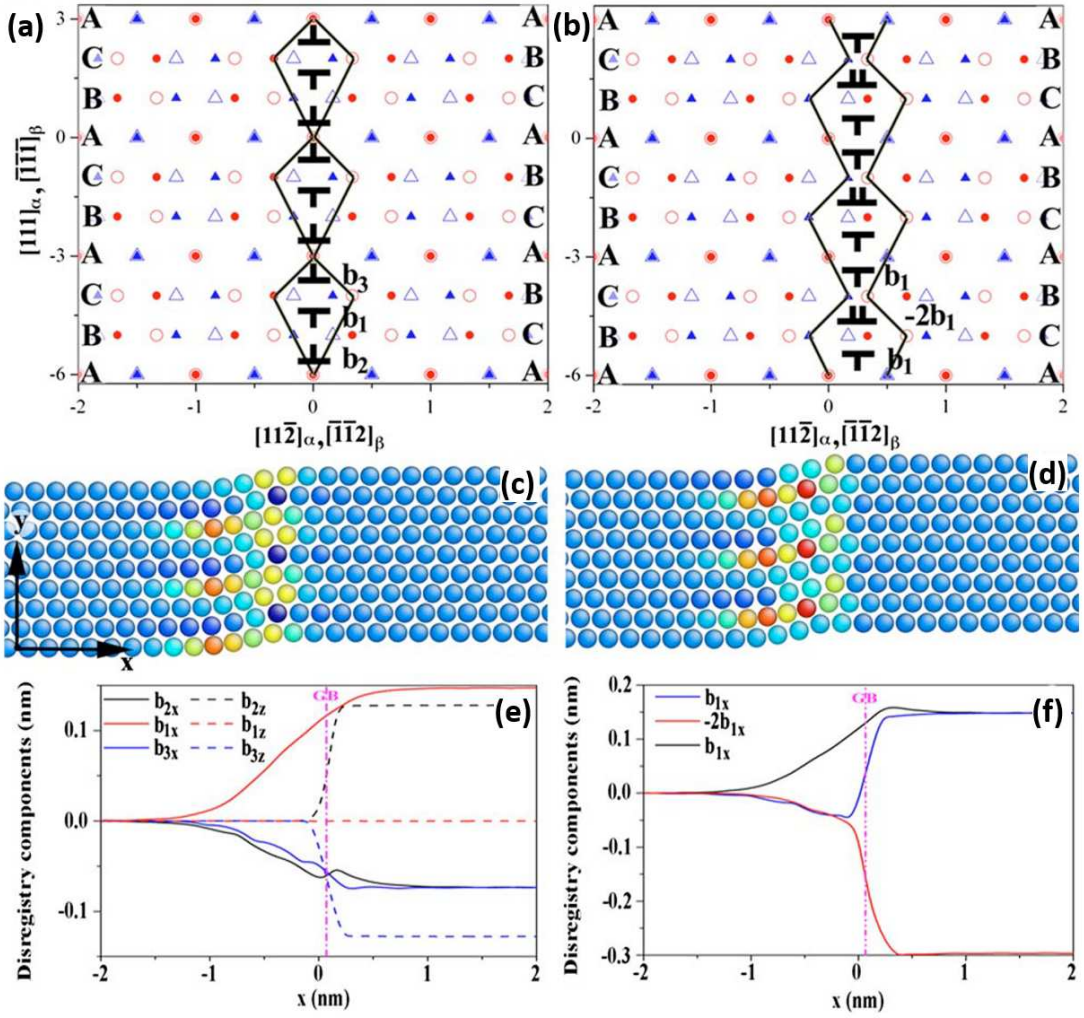
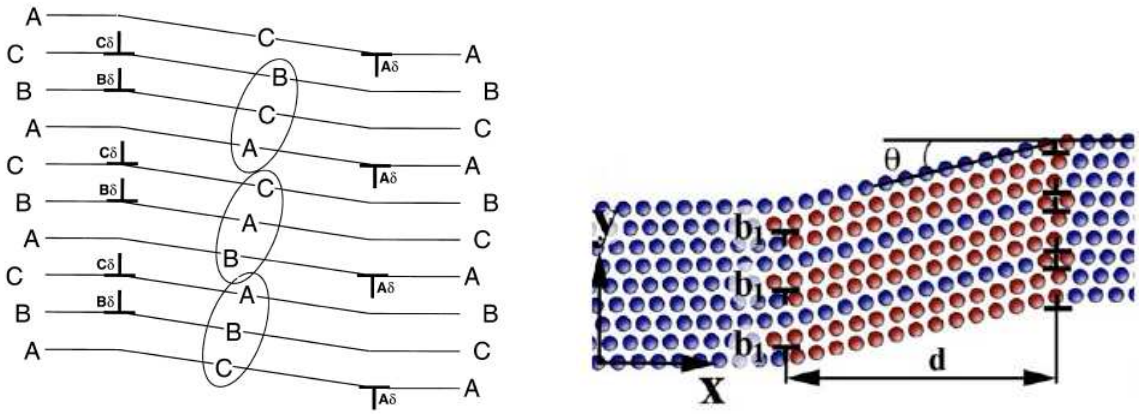


FIGURE 1.23 – Réseau dichromatique du joint de macle montrant deux types d'ITBs a) type I et b) type II. Visualisation des structures relaxées c) de l'ITB de type I et d) de l'ITB de type II dans le cuivre en utilisant l'énergie potentielle pour colorer les atomes, mettant en évidence les phases CFC (région bleue) et 9R (région muticolore). Courbes du disregistry e) pour l'ITB de type I et f) pour l'ITB de type II dans le cuivre. Figure extraite de [79].

1.3.5 Migration du joint de macle incohérent $\Sigma 3\{112\}$

La migration de l'ITB a été observée à l'aide d'expériences et de simulations numériques pour des matériaux soumis à une déformation [22, 83–87]. Ce comportement de l'ITB a également été mis en évidence lorsque le matériau est mis en température (figure 1.25.a) [6, 7, 21, 88–91] ou lorsqu'il est irradié [23, 24, 92]. Xu et al. [10] ont montré expérimentalement la forte dépendance en température (la vitesse de migration augmente lorsque la température augmente) et en fonction de l'épaisseur de la macle (distance entre les deux CTBs) de la migration de l'ITB

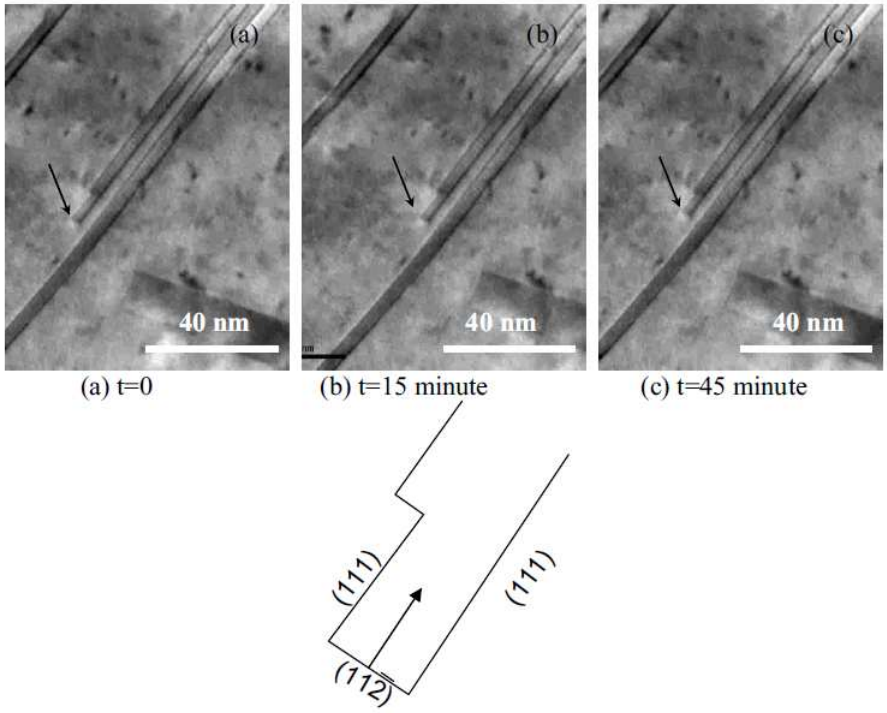


a) b)

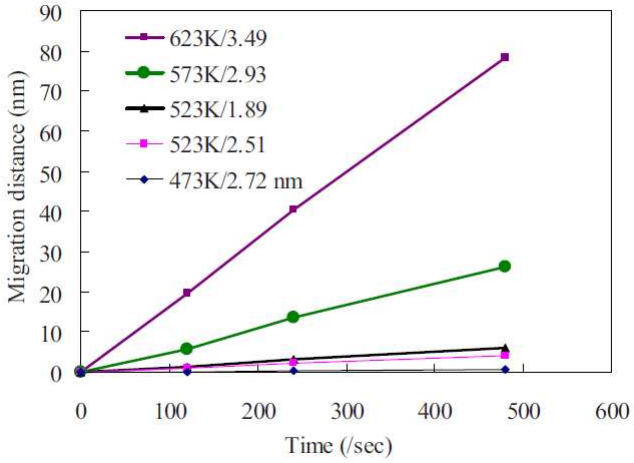
FIGURE 1.24 – a) Dissociation de l'ITB et formation de la phase 9R par le glissement des dislocations partielles de Shockley coin $A\delta$. Figure extraite de [8]. b) Visualisation de la structure de l'ITB dissocié dans le cuivre en utilisant le CNA (Common Neighbor Analysis). Cette visualisation met en évidence l'augmentation de l'épaisseur d de la phase 9R sous l'application d'un cisaillement. θ représente l'angle d'inclinaison de la phase 9R par rapport à la phase CFC. Figure extraite de [79].

dans le cuivre (figure 1.25.b). Des simulations numériques ont également montré cette migration de l'ITB dans le cuivre. Les auteurs observent que lorsque la température augmente, la vitesse de migration de l'ITB augmente tandis que lorsque l'épaisseur de la macle augmente la vitesse de migration de l'ITB diminue (figure 1.26) [11, 93].

Cependant He et al. [94] en étudiant la migration de l'ITB dans le nickel et dans le cuivre avec des simulations numériques, ont mis en évidence une influence plus complexe de la température. En effet, ces auteurs ont observé un comportement thermal et anti-thermal de l'ITB. Pour le cuivre, ils montrent que la mobilité de l'ITB augmente avec la température jusqu'à une température critique de 120 K à partir de laquelle cette mobilité décroit. Dans le nickel ils montrent un comportement uniquement anti-thermal de l'ITB (la mobilité diminue lorsque la température augmente) (figure 1.27). Il faut noter que la méthode utilisée par He et al. [94] est différente de celle utilisée par Zhang et al. [93] dont les résultats sont présentés sur la figure 1.26. En effet il s'agit de dynamique moléculaire dans les deux études, mais dans celle de He et al. une force motrice artificielle a été ajoutée dans le système afin de faire migrer l'ITB dans un sens privilégié.



a)



b)

FIGURE 1.25 – a) Observation *in situ* au MET de la migration de l'ITB (11$\bar{2}$) à 200 °C au cours du temps dans le cuivre. On observe une variation d'environ 3 nm entre l'ITB et la marche (partie facettée de la macle) au bout de 45 minutes. La distance entre les CTBs (111) est de 2,7 nm soit 12 plans atomiques {111}. b) Distance de migration de l'ITB en fonction du temps, de la température et de l'épaisseur de la macle (distance entre les deux CTBs). Les séries de données correspondent à différentes températures (K) et différentes épaisseurs de macles (nm), indiquées sur la figure. Figure extraite de [10].

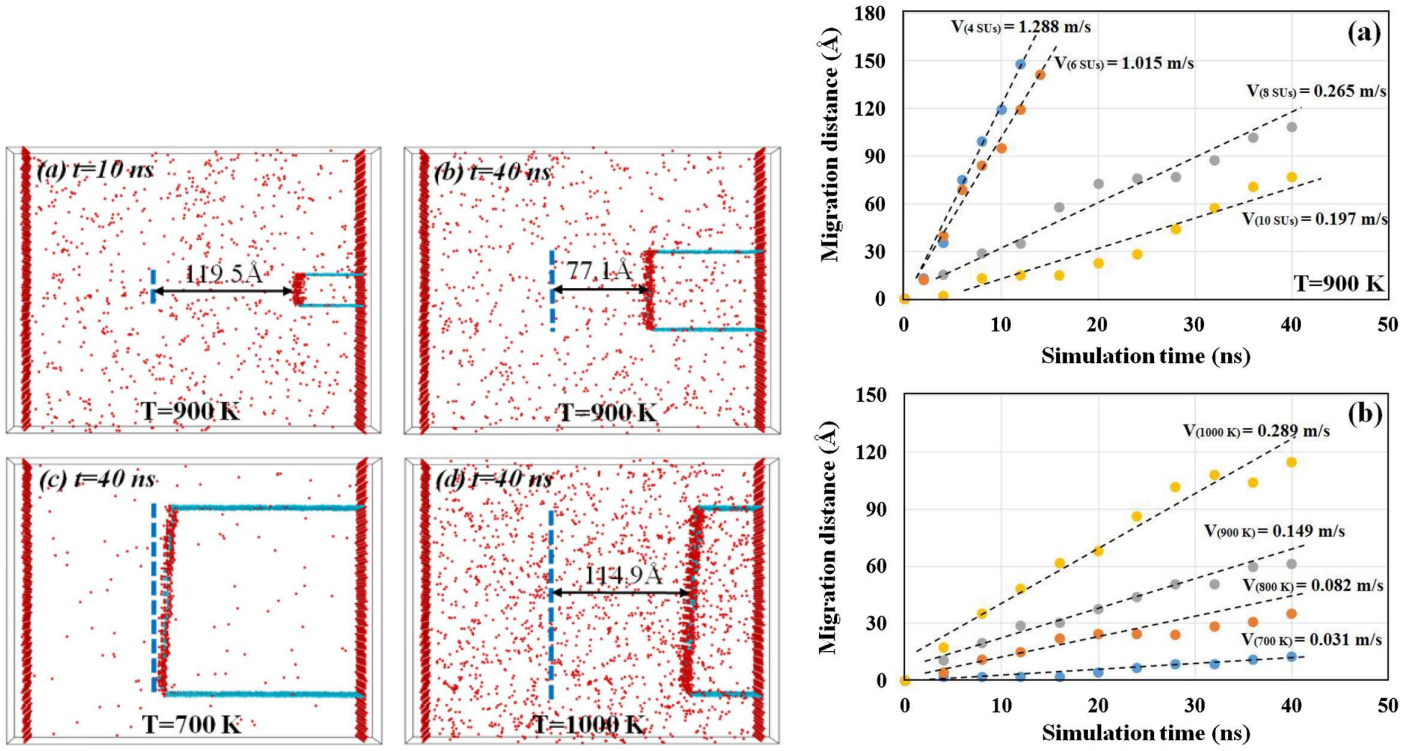


FIGURE 1.26 – I) Simulations à l'échelle atomique de la migration de l'ITB dans le cuivre en fonction du temps, pour différentes températures et différentes épaisseurs de la macle. Les atomes bleus correspondent aux CTBs, les atomes rouges sont des atomes dont la structure n'est pas identifiée et la ligne en pointillé représente la position initiale de l'ITB avant la mise en température. II.a) Courbes de la distance de migration de l'ITB en fonction du temps pour différentes épaisseurs de macle (SU = Structural Unit). II.b) Courbes de la distance de migration de l'ITB en fonction du temps pour différentes valeurs de températures. Figure extraite de [93].

1.3.6 Champs de déplacements et interactions entre joints de macle

Un joint de macle comme tout joint de grains crée un champ de déplacement lorsqu'il est introduit dans le matériau. Ce champ de déplacement génère un excès de volume qui est la somme des déplacements atomiques le long de la normale au joint de macle. L'excès de volume est défini comme étant la variation de volume du système par unité d'aire du joint de macle [95, 96]. Sa valeur correspond à la contraction ou à l'expansion que le joint de macle (ou joint de grains) introduit dans le matériau. Des études basées sur des simulations numériques ont montré qu'il existe une corrélation approximative entre l'énergie du joint de grains et l'excès de volume dans le nickel et le cuivre (figure 1.28) [72, 97]. Il est très difficile de déterminer expérimentalement le champ de déplacement généré pas un joint de macle dans le matériau. Cependant, une étude expérimentale a mis en évidence à l'aide du MET à haute résolution le

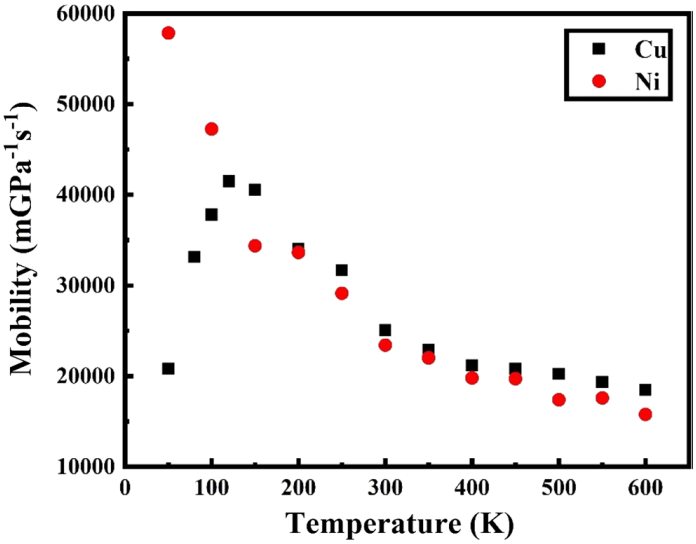


FIGURE 1.27 – Mobilité de l'ITB en fonction de la température dans le cuivre et dans le nickel. Figure extraite de [94].

champ de déplacement créé par un CTB dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$) (figure 1.29) [98]. Jia et al. [98] observent que, pour le titane (T), les déplacements des plans (différence entre la distance interplanaire dans le système avec le CTB et la distance interplanaire dans un système parfait) autour du CTB sont positifs, ce qui caractérise une augmentation de la distance interplanaire entre le plan du CTB et les plans proches du CTB. Les plans éloignés du CTB ont un déplacement moyen nul (figure 1.29.II.a). Cependant pour l'oxyde de baryum (Ba-O) représenté par le symbole B, Jia et al. observent que les déplacements des plans autour du CTB sont négatifs ce qui caractérise une diminution de la distance interplanaire entre le plan du CTB et les plans proches du CTB. Les plans éloignés du CTB ont un déplacement moyen nul (figure 1.29.II.b). Dans l'or nous avons trouvé des valeurs expérimentales de l'excès de volume dans d'anciens travaux. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 1.1. On observe que pour le CTB, les valeurs des excès de volumes sont différentes et de signe contraire, bien que ce soit la même méthode utilisée. Par ailleurs, on remarque également que la valeur de l'excès de volume de l'ITB est positive et environ dix fois plus grande que celle du CTB.

Les joints de macle interagissent via le champ de déplacement créé par chaque joint de macle. L'étude de l'énergie d'interaction entre deux CTBs dans deux matériaux, aluminium (Al) et cuivre (Cu) avec des simulations numériques a montré qu'elle est attractive et que les interactions sont limitées à six plans atomiques entre CTBs (figure 1.30) [11]. D'autres études

numériques dans l'or et d'autres matériaux ont confirmé que l'interaction entre CTBs est limitée à six plans atomiques entre CTBs [39, 99, 100].

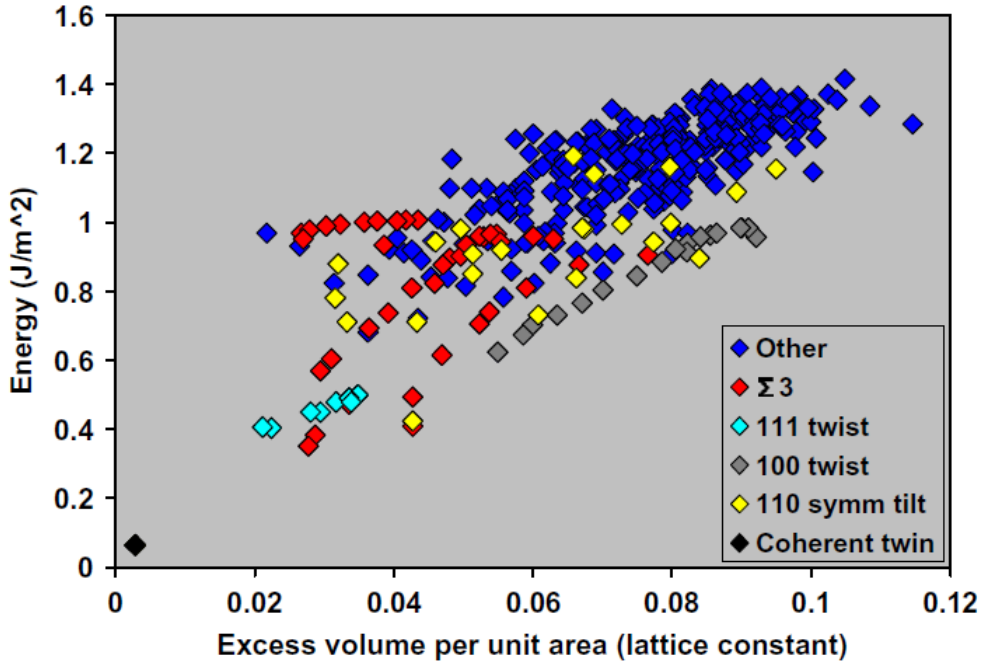


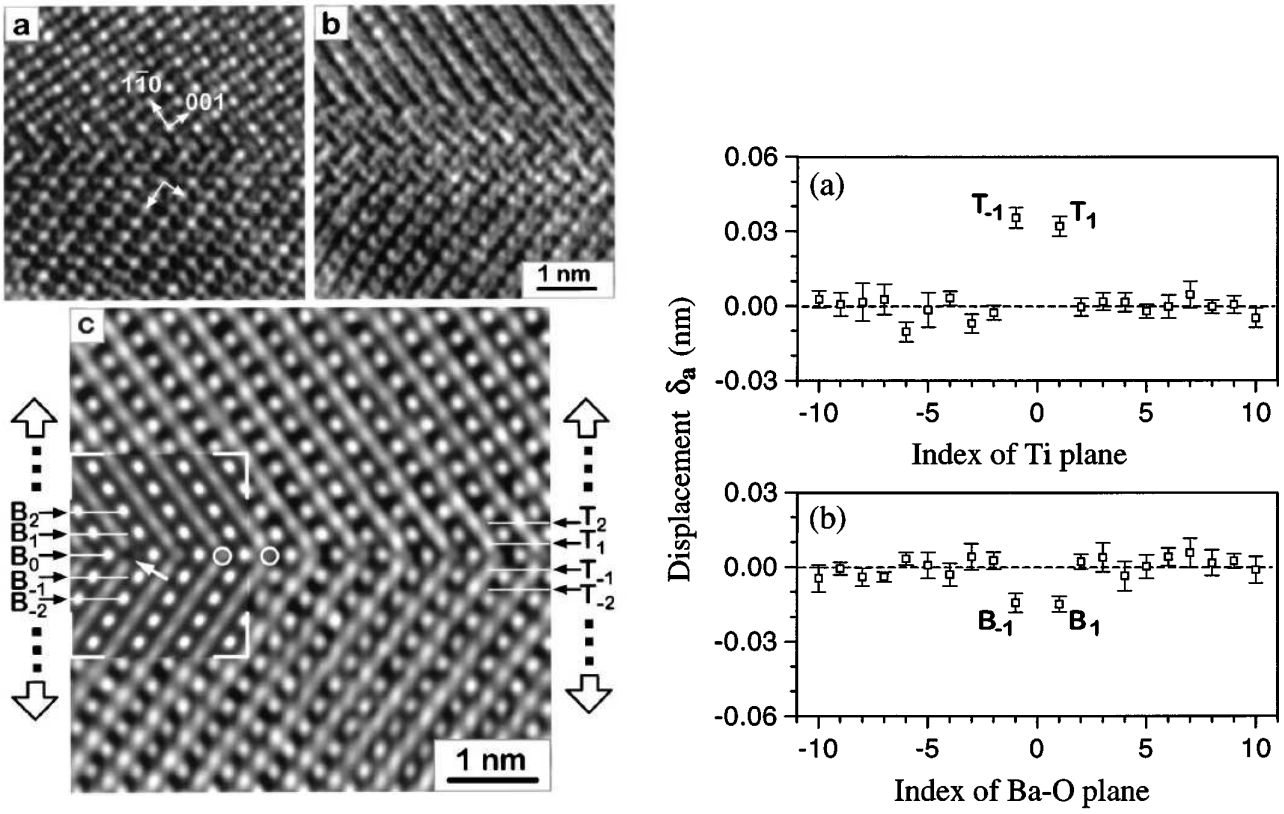
FIGURE 1.28 – Énergie de joints de grains et de joints de macle (Σ3) dans le nickel en fonction de l'excès de volume. Les symboles représentent les différents types de joints de grains et de joints de macle (en rouge). Figure extraite de [72].

	Technique de mesure	Valeurs
δ_{CTB} (nm)	Lattice fringe displacement	0,009 (± 0,003) [101]
δ_{CTB} (nm)	Lattice fringe displacement	-0,0035 (± 0,004) [102]
δ_{ITB} (nm)	Moiré fringe displacement	0,056 (NC) [103]

TABLE 1.1 – Valeurs expérimentales de l'excès de volume obtenues pour le CTB et l'ITB. Les valeurs de l'excès de volume pour le CTB ont été obtenues avec la même méthode, tandis que pour l'ITB la valeur de l'excès de volume a été obtenue avec une autre méthode. δ_{ITB} est une valeur moyenne. NC signifie non calculé.

1.4 Objectifs de cette étude

Comme détaillé dans ce chapitre 1, les propriétés des matériaux nano-maclés sont particulièrement intéressantes, notamment les propriétés mécaniques. Ces propriétés mécaniques sont liées à la présence des joints de macle.



I) II)

FIGURE 1.29 – I.a) et I.b) Images MET à haute résolution d'un joint de macle $\sum 3\{111\}$ dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$), vues suivant la direction $\langle 110 \rangle$. I.c) Reconstruction numérique des images I.a) et I.b). Les plans {111} de titane sont représentés par T et les plans {111} de Ba-O sont représentés par B. II) Champ de déplacement créé par un CTB (le CTB passe par les ions baryum et oxygène) a) sur les plans de titane (T) et b) sur les plans de Ba-O (B) contenus dans le titanate de baryum ($BaTiO_3$). Figure extraite de [98].

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il existe plusieurs types de joints de macle : les joints de macle cohérents (CTBs), les joints de macle incohérents (ITBs) symétriques et asymétriques. Les joints de macle les plus observés expérimentalement sont les CTBs $\Sigma 3\{111\}$ et les ITBs symétriques $\Sigma 3\{112\}$ et $\Sigma 3\{110\}$. Ceci a été confirmé par les simulations numériques qui ont montré que les ITBs asymétriques se facettent en ces joints de macle. Notre étude sera axée sur les CTBs $\Sigma 3\{111\}$ et les ITBs symétriques $\Sigma 3\{112\}$.

Nous avons donc décidé d'étudier à l'aide des simulations numériques dans un premier temps la structure d'un CTB $\Sigma 3\{111\}$ isolé et d'un ITB $\Sigma 3\{112\}$ isolé. Nous avons également vu dans ce chapitre 1 que la phase 9R se forme dans le matériau suite à la dissociation de l'ITB $\Sigma 3\{112\}$. Cette phase 9R issue de la dissociation d'un ITB sera étudiée en détail dans cette

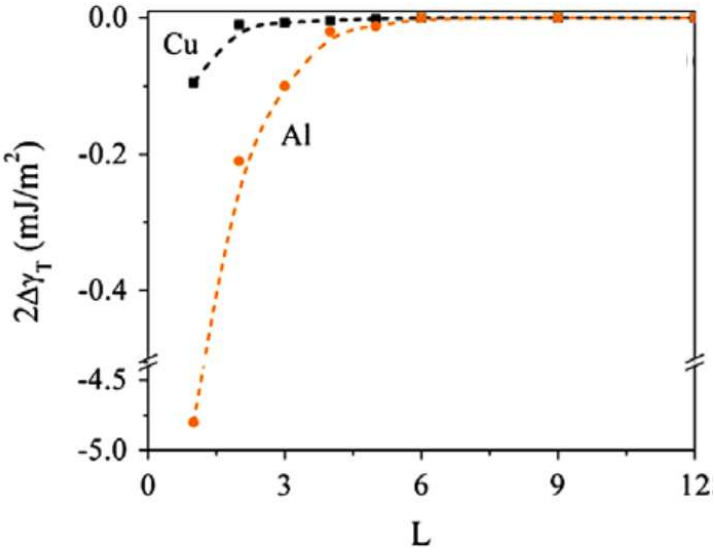


FIGURE 1.30 – Énergie d'interaction en fonction du nombre de plans entre CTBs pour le cuivre et pour l'aluminium, obtenue à partir de simulations numériques. Figure extraite de [11].

thèse (chapitre 3).

Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que le CTB génère un champ de déplacement, et que les CTBs interagissent entre eux (interactions attractives), certainement à cause du champ de déplacement créé par chaque CTB. Pour compléter ces précédents travaux de la littérature, nous allons dans un second temps, considérer avec des simulations numériques le comportement de systèmes contenant deux joints de macle (CTBs ou ITBs). Les interactions entre joints de macle seront étudiées, ainsi que les champs de déplacements générés par ces joints de macle. L'influence sur l'état de contrainte que ces joints de macle peuvent avoir dans différents types de système (ayant ou non la possibilité de se relaxer) sera également discutée (chapitre 4).

Suite à ces investigations concernant le comportement de deux CTBs $\Sigma3\{111\}$ ou deux ITBs $\Sigma3\{112\}$ qui délimitent une macle, nous construirons un film mince (numérique) contenant une macle d'épaisseur finie. Nous étudierons, à l'aide des simulations numériques, le comportement de cette macle lors de la relaxation quasi-statique, en température et durant un test de traction uniaxiale. Nous tenterons de rationaliser les résultats obtenus avec les énergies de défauts présentées dans la section 1.1.2.2 de ce chapitre, et nous discuterons aussi d'une éventuelle migration des joints de macle (à 0 K, en température ou sous déformation), comme observé

dans la littérature (chapitre 5).

Lors de cette thèse, nous avons également élaboré des films minces d'or nano-maclés pour deux épaisseurs de film différentes. Ces films minces ont été observés au MET et des tests de déformation *in-situ* sous rayonnement synchrotron ont été effectués au synchrotron Soleil afin d'étudier le comportent des macles dans ces échantillons et l'effet de l'épaisseur du film mince. Pour cette thèse, le choix de la direction de traction est [110], parce que la thèse de J. D. La Rochelle mentionnée dans ce chapitre 1 a permis d'observer expérimentalement une forte augmentation du volume des macles ayant des CTBs (111) lorsque le film est étiré suivant la direction [110] (voir section 1.2.1.2). Les résultats obtenus seront comparés à ceux des simulations numériques (réalisées avec la même direction de traction). La présence ou non de la phase 9R dans les échantillons expérimentaux sera discutée. Cette étude expérimentale sera présentée dans le chapitre 6.

Chapitre Deux

Modèles et méthodes

Sommaire

2.1 Potentiels semi-empiriques EAM et MEAM et DFT 42

2.2 Calcul des positions atomiques 45

2.2.1 Minimisation de l'énergie avec les potentiels 45

2.2.2 Dynamique moléculaire 48

2.2.3 Conditions aux limites 55

2.3 Analyse 55

2.4 Caractéristiques de la phase 9R 57

2.5 Conclusion 59

Les simulations atomistiques sont l'ensemble des méthodes de simulations utilisant une description atomistique pour simuler la matière solide ou liquide. Cette méthode est complémentaire aux méthodes expérimentales, et permet par exemple d'approfondir la compréhension des phénomènes observés expérimentalement. Les simulations atomistiques permettent également de prédire le comportement d'un matériau, ce qui contribue à limiter les dépenses financières pour les expériences. Nous avons utilisé les simulations atomistiques dans le cadre de cette thèse pour étudier des joints de macle dans l'or et un film mince d'or nano-maclé afin de compléter l'analyse des résultats expérimentaux, et de comparer les résultats entre simulations atomistiques et expériences.

2.1 Potentiels semi-empiriques EAM et MEAM et DFT

Les simulations atomistiques peuvent être réalisées à l'aide de potentiels interatomiques semi-empiriques (simulations dites classiques) ou à partir de méthodes dites *ab initio* telle que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le logiciel utilisé pour les simulations atomistiques classiques dans cette thèse est LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [104]. Les potentiels interatomiques permettent de décrire les interactions entre les atomes du système étudié. La modélisation des interactions est plus précise avec les méthodes *ab initio* qui utilisent une approche quantique. Cependant, les simulations *ab initio* sont limitées à quelques centaines d'atomes car elles nécessitent beaucoup de ressources et des temps de calcul longs. Les simulations utilisant des potentiels interatomiques semi-empiriques sont moins coûteuses et permettent de modéliser un grand nombre d'atomes (des millions d'atomes). Les potentiels interatomiques peuvent modéliser des interactions à longues distances et sont ajustés pour reproduire les valeurs expérimentales de certaines caractéristiques physiques du matériau. L'énergie potentielle du système pour N atomes est donnée par [105–107] :

$$V = \sum_{i=1}^{N} V_1(\overrightarrow{r_i}) + \sum_{i,j;i<j}^{N} V_2(\overrightarrow{r_{ij}}) + \sum_{i,j,k;i<j<k}^{N} V_3(\overrightarrow{r_{ij}},\overrightarrow{r_{ik}},\overrightarrow{r_{jk}}) + ... \tag{2.1}$$

avec $V_1(\overrightarrow{r_i})$ l'énergie potentielle due à un champ externe (gravitationnel, électrostatique, magnétique) sur l'atome i, $V_2(\overrightarrow{r_{ij}})$ l'énergie d'interaction de paire entre les atomes i et j, et $V_3(\overrightarrow{r_{ij}},\overrightarrow{r_{jk}},\overrightarrow{r_{ik}})$ l'énergie d'interaction de trois atomes i, j, k. Dans cette thèse, nous avons utilisé des potentiels interatomiques de type EAM (Embebdded Atom Method) et MEAM (Modified Embebdded Atom Method) car ils permettent une bonne description des propriétés des métaux CFC. Ces potentiels prennent en compte les termes d'interaction de paire ainsi que les interactions à plusieurs corps. L'interaction à plusieurs corps dépend de l'environnement de l'atome.

L'origine du potentiel EAM se trouve dans les travaux de NØrskov et Lang [108] qui ont utilisé la notion d'énergie d'entourage qui dépend de la densité électronique de l'environnement dans lequel l'atome est inséré. Le premier potentiel EAM de Daw et Baskes a été développé sur la base de ce concept [109, 110]. Dans cette méthode on considère que l'atome est inséré dans un nuage électronique. Le nuage électronique varie d'un atome à l'autre et dépend de l'élément

considéré. L'énergie d'entourage est l'énergie acquise par le système lorsqu'un atome est placé dans le nuage électronique formé par l'ensemble des autres atomes du cristal. L'énergie du cristal est alors composée de la somme des énergies d'interactions de paire ainsi que de l'énergie acquise lors de l'introduction de chaque atome dans un nuage électronique formé par les autres atomes. Elle est donnée par :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{(i,j),i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i} F_i(\rho_i) \tag{2.2}$$

avec r_{ij} la distance entre les atomes i et j. $F_i(\rho_i)$ est la fonctionnelle d'entourage ou d'immersion de l'atome i avec une densité ρ_i liée au nuage électronique créé par les autres atomes du cristal. La densité électronique ρ_i est la superposition des fonctions de densité électronique $f_j(r_{ij})$ ($\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij})$) induite par un atome j sur un atome i à une distance r_{ij}. La fonction d'entourage décrit les interactions attractives à N-corps. $\phi_{ij}(r_{ij})$ est la fonction d'interaction de paire qui décrit l'interaction coulombienne répulsive entre deux atomes i et j. Pour ajuster les fonctions F, ρ et ϕ, on se base soit sur des valeurs expérimentales soit sur des calculs *ab initio*. En plus du potentiel EAM, le potentiel MEAM a également été utilisé dans cette thèse. Ce potentiel prend en compte les effets angulaires qui sont introduits dans le terme de la densité électronique. Il permet de décrire les liaisons directionnelles. En fonction de l'étude envisagée, le choix du potentiel est très important, car pour un même matériau il existe plusieurs potentiels dont les paramètres ne sont pas toujours ajustés sur les mêmes grandeurs physiques. Les prédictions sur les comportements des matériaux s'en trouvent affectées.

Pour cette thèse, nous avons également utilisé la DFT [1] pour calculer quelques grandeurs physiques afin de confronter les résultats à ceux donnés par les potentiels. Les calculs DFT ont été faits en utilisant le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [111–113], en utilisant la méthode GGA (Generalized Gradient Approximation) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [114] mais aussi la méthode LDA (Local Density Approximation). Les interactions entre ions (électrons de cœur et noyaux d'atomes) et les électrons de valence sont décrites par le formalisme du pseudopotentiel PAW (Projector Augmented Wave) [115]. Un échantillonnage de Monkhorst-Pack de la zone de Brillouin irréductible est utilisé avec les points k $20 \times 20 \times 20$

1. Les calculs DFT ont été faits par Julien Durinck.

pour la cellule primitive du cristal d'or. Une énergie de coupure égale à 400 eV est considérée pour la troncature de l'expansion en onde plane de l'ensemble de la base électronique. La densité de charge de l'état fondamental est calculée à l'aide du schéma d'itération de Davidson et la position des ions est optimisée par un algorithme de gradient conjugué jusqu'à ce que l'énergie totale ne varie plus de plus de 10^{-4} eV.

Pour cette étude, nous avons utilisé trois potentiels EAM et un potentiel MEAM pour l'or. Nous avons utilisé les potentiels EAM de Foiles et al. (Foiles) [116], d'Ackland et al. (Ackland) [117], et de Grochola et al. (Grochola) [118]. Le potentiel MEAM utilisé est celui de Baskes et al. (Baskes) [119] utilisant la paramétrisation de Lee et al. [120]. Quelques caractéristiques de l'or CFC obtenues avec ces quatre potentiels et en DFT sont données dans le tableau 2.1 et comparées avec les valeurs expérimentales. Tandis que les potentiels donnent des valeurs satisfaisantes du paramètre de maille, la DFT-GGA surestime cette valeur avec une différence de 2,2 % et la DFT-LDA donne une valeur légèrement plus petite que la valeur expérimentale. L'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF} donnée par le potentiel de Foiles est petite, tandis qu'elle est élevée pour les potentiels de Grochola et Baskes, et en bon accord avec la valeur expérimentale pour le potentiel d'Ackland. Les valeurs expérimentales des coefficients d'élasticité sont reproduites à 10 % par les potentiels interatomiques et de 5 % à 60 % par la DFT selon la méthode considérée (LDA ou GGA). Les valeurs se rapprochant au mieux des valeurs expérimentales sont obtenues avec le potentiel de Grochola (pour les calculs classiques) et en utilisant la LDA (pour la DFT). En effet, les valeurs des coefficients d'élasticité obtenues en utilisant la LDA sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que celles issues du calcul GGA, comme déjà mentionné dans la littérature par Goyal et al. [100].

Dans le chapitre 1 page 13, nous avons présenté le profil énergétique associé au passage successif sur des plans {111} adjacents de partielles de Shockley. Ce profil énergétique a été déterminé pour les quatre potentiels et ensuite comparé au profil énergétique trouvé dans la littérature pour la DFT [100] (figure 2.1). La figure 2.1 montre que les profils énergétiques obtenus avec les potentiels de Baskes et Ackland ont des barrières d'énergies (γ_{USF}) très élevées, tandis que les barrières d'énergies (γ_{USF}) obtenues avec les potentiels de Foiles et Grochola sont relativement proches de celle obtenue avec la LDA. Les potentiels de Grochola et Baskes donnent des valeurs de γ_{ISF} proches de celle donnée par la LDA. Le potentiel de Ackland

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes	GGA	LDA	Expérience
a_{0c} (Å)	4,08	4,07	4,08	4,07	4,17	4,06	4,08 [121]
$E_{coh,c}$ (eV/atom)	-3,930	-3,924	-3,789	-3,929	NC	NC	/
γ_{ISF} (mJ/m^2)	4,8	42,6	32,0	56,0	27,5	27,0	33 [122]
C_{11} (GPa)	180	201	186	188	148	211	202 [123]
C_{12} (GPa)	156	169	157	158	130	182	170 [123]
C_{44} (GPa)	45	46	42	43	20	38	45 [123]
B (GPa)	164	180	167	168	136	192	180 [123]

TABLE 2.1 – Tableau présentant quelques paramètres de l'or CFC : le paramètre de maille a_{0c}, l'énergie de cohésion $E_{coh,c}$, l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF}, les coefficients d'élasticité C_{11}, C_{12}, C_{44} et le module d'élasticité B obtenus à partir des potentiels interatomiques et de la DFT et valeurs expérimentales. NC signifie Non Calculé.

donne une valeur de γ_{ISF} proche de celle donnée par la GGA, le potentiel de Foiles donne la plus petite valeur de γ_{ISF}. La barrière d'énergie (γ^1_{UTF}) obtenue avec le potentiel de Ackland est la plus élevée, tandis que les potentiels de Foiles et Grochola donnent les plus petites barrières d'énergies. Les énergies de défaut d'empilement extrinsèque (γ_{ESF}) données par les potentiels de Ackland, Baskes et Grochola sont relativement proches et grandes comparé à celle donnée par le potentiel de Foiles qui est très basse.

Par ailleurs, les valeurs de γ_{ISF} obtenues avec la DFT (LDA et GGA) à partir de cette étude sont différentes de celles calculées par A. Goyal et al. [100]. Ceci peut être liée à la méthode et aux paramètres utilisés comme mentionnée par A. Goyal et al. [100].

2.2 Calcul des positions atomiques

Dans cette partie nous présentons deux méthodes utilisées dans cette thèse avec les potentiels interatomiques semi-empiriques. La première est liée à la minimisation de l'énergie potentielle du système. Cette méthode consiste à chercher une configuration du système qui correspond à un minimum local d'énergie. La deuxième méthode est la dynamique moléculaire qui consiste à mettre le système en température et à suivre son évolution au cours du temps.

2.2.1 Minimisation de l'énergie avec les potentiels

La recherche d'une configuration du système correspondant au minimum local d'énergie est très importante en simulation atomistique car elle permet d'avoir une configuration métastable

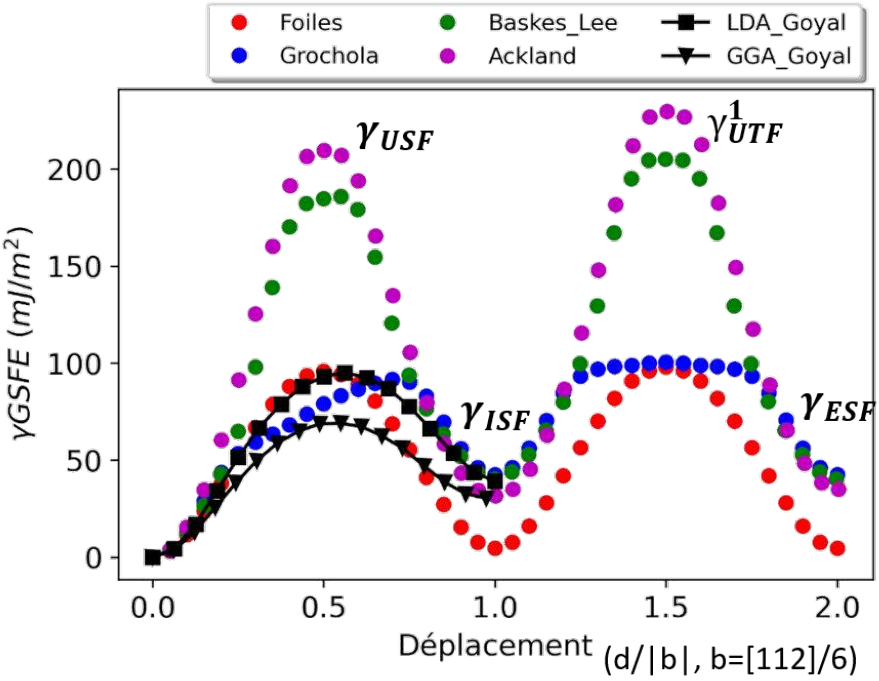


FIGURE 2.1 – Profil énergétique associé aux passages successifs sur des plans {111} adjacents de partielles de Shockley, obtenu pour les quatre potentiels et la DFT. Les profils calculés par la DFT sont issus de A. Goyal et al, [100].

qui se rapproche de la configuration expérimentale. Cette méthode consiste à minimiser l'énergie potentielle en ajustant les positions des atomes à chaque itération jusqu'à ce que les forces s'exerçant sur chaque atome soient inférieures à un critère bien défini. La simulation est réalisée à 0 K, on parle de statique moléculaire. Le critère d'arrêt choisi dans cette thèse pour les forces est de 10^{-4} eV/Å. Le calcul s'arrête lorsque le critère est respecté. Le choix de l'algorithme de minimisation dépend de sa capacité à atteindre dans un temps raisonnable la configuration du système se trouvant dans un minimum d'énergie local. Il existe plusieurs algorithmes de minimisation comme par exemple la méthode des gradients conjugués (CG), la méthode FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine) [124], la méthode HFTN (Hessian-Free Truncated Newton) etc. Nous avons utilisé la méthode HFTN car elle permet d'obtenir la configuration d'équilibre du système correspondant à un minimum d'énergie local avec tous les potentiels utilisés dans cette thèse dans un temps raisonnable. Des tests de minimisation ont été réalisés pour vérifier que le système ne soit pas piégé dans un minimum local éloigné de la configuration d'équilibre. Ces tests consistent à déplacer légèrement une partie des atomes du cristal, et à effectuer une nouvelle minimisation de l'énergie du système afin d'observer si le système évolue vers un

autre état d'équilibre. Nous n'avons pas utilisé la méthode CG car elle ne permettait pas de respecter le critère d'arrêt sur les forces. La méthode FIRE n'a pas non plus été utilisée parce qu'elle met beaucoup de temps pour atteindre le minimum local et elle est moins précise que la méthode HFTN. La méthode HFTN est implémentée dans le code LAMMPS. La version de cette méthode implémentée dans LAMMPS, est celle de Plantenga [125].

D'une manière générale, les méthodes de minimisation commencent avec une configuration moléculaire arbitraire. Ensuite les positions atomiques sont ajustées au cours de chaque itération de manière à diminuer l'énergie potentielle du système afin d'atteindre le minimum local. La méthode HFTN dérive de la méthode de Newton qui permet de trouver la racine d'une fonction. Soit F une fonction : on cherche à résoudre numériquement l'équation $F(p) = 0$. La résolution numérique à l'aide de la méthode de Newton est obtenue via la relation de récurrence :

$$p_{k+1} = p_k - \frac{F(p_k)}{\nabla F(p_k)} \tag{2.3}$$

Dans notre cas on cherche à minimiser la fonction de l'énergie potentielle V et on cherche le vecteur position p tel que $\nabla V(p) = 0$. En utilisant la méthode de Newton (équation (2.3)) avec $F = \nabla V$ on a :

$$p_{k+1} = p_k + d_k \tag{2.4}$$

avec $d_k = -[\nabla^2 V(p_k)]^{-1} \nabla V(p_k)$ qui représente la direction exacte de Newton à l'itération k. p_k représente le vecteur position des N atomes du système à l'itération k. Ce vecteur contient $3N$ coordonnées de positions. En utilisant le développement limité de Taylor à l'ordre 2 autour du vecteur position p_k, l'énergie potentielle s'écrit sous la forme quadratique :

$$V(p_k + d_k) \approx V(p_k) + d_k^T \nabla V(p_k) + 0{,}5 d_k^T [\nabla^2 V(p_k)] d_k \tag{2.5}$$

La méthode de Newton fait partie des algorithmes de minimisation les plus efficaces. La convergence est rapide, mais elle nécessite la résolution à chaque itération d'un système linéaire constitué des dérivées partielles secondes de l'énergie potentielle $V(p)$. Il est difficile de calculer et d'inverser la matrice Hessienne de $V(p)$ définie par :

$$\nabla^2 V(p) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 V(p)}{\partial p_1 \partial p_1} & \cdots & \frac{\partial^2 V(p)}{\partial p_1 \partial p_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 V(p)}{\partial p_N \partial p_1} & \cdots & \frac{\partial^2 V(p)}{\partial p_N \partial p_N} \end{vmatrix}.$$

Une très bonne alternative est de faire une approximation de la direction d_k de Newton, en utilisant la méthode des gradients conjugués. Ensuite, il faut seulement calculer des produits de vecteurs et de matrice Hessienne, qui peuvent être approximés sans calcul de dérivées secondes. Cette classe d'algorithme d'optimisation est connue comme étant la méthode Hessian-Free Truncated Newton et provient de Dembo et al. [126], et O'Leary et al. [127]. Elle a été utilisée dans la modélisation moléculaire pour la première fois par Schlick et Overton [128], et est devenue de plus en plus courante [129, 130]. Dans LAMMPS, en se basant sur l'équation (2.5), on calcule la différence d'énergie donnée par l'équation (2.6) jusqu'à ce que le critère entré par l'utilisateur soit respecté. Pour cela, on fait une approximation de $[\nabla^2 V(p_k)]d_k^{'}$ par une estimation de différence finie [131], avec $d_k^{'}$ qui représente la direction de Newton approximée. Cette direction de Newton approximée est calculée par la méthode des gradients conjugués (équations (2.7) et (2.8)) [132].

$$V(p_k) - V(p_k + d_k^{'}) = -d_k^{'T} \nabla V(p_k) - 0{,}5 d_k^{'T} [\nabla^2 V(p_k)] d_k^{'} \tag{2.6}$$

$$d_{k+1}^{'} = \nabla^2 V(p_{k+1}) + \lambda_{k+1} d_k^{'} \tag{2.7}$$

λ_{k+1} est donnée par :

$$\lambda_{k+1} = \frac{(\nabla^2 V(p_{k+1}) - \nabla^2 V(p_k)^T).\nabla^2 V(p_{k+1})}{|\nabla^2 V(p_k|^2} \tag{2.8}$$

2.2.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique numérique permettant d'étudier l'évolution d'un système au cours du temps. Les atomes reçoivent une vitesse au début de la simulation. L'énergie totale du système est constituée de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Le

principe de la dynamique moléculaire consiste à appliquer la seconde loi de Newton (principe fondamental de la dynamique, équation (2.9)) sur un ensemble d'atomes afin de déterminer leurs positions au cours du temps.

$$\overrightarrow{F_i} = m_i \overrightarrow{a_i} \tag{2.9}$$

avec $\overrightarrow{F_i}$ la somme des forces vectorielles s'exerçant sur l'atome i, m_i sa masse et $\overrightarrow{a_i}$ son vecteur accélération. En dynamique moléculaire, les données d'entrée sont :

- le système (le nombre d'atomes, la structure, la forme de la boîte) ;
- les potentiels interatomiques ;
- un ensemble de contraintes imposées au système (pression, température, etc ...).

La détermination de l'évolution des positions des atomes se fait par une intégration des équations du mouvement par rapport au temps. On distingue différents algorithmes d'intégration. Celui que nous allons utilisé est l'algorithme de Verlet intégré dans LAMMPS [133]. L'algorithme de Verlet est basé sur les développements limités de Taylor d'ordre trois des positions atomiques $\overrightarrow{r}(t+\Delta t)$ et $\overrightarrow{r}(t-\Delta t)$ autour de l'instant t, Δt étant un petit incrément de temps. Pour un atome i, ces développements limités sont donnés par :

$$\overrightarrow{r_i}(t+\Delta t) = \overrightarrow{r_i}(t) + \Delta t \frac{\partial \overrightarrow{r_i}}{\partial t} + \frac{\Delta t^2}{2}\frac{\partial^2 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^2} + \frac{\Delta t^3}{6}\frac{\partial^3 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^3} + O(\Delta t^4) \tag{2.10}$$

$$\overrightarrow{r_i}(t-\Delta t) = \overrightarrow{r_i}(t) - \Delta t \frac{\partial \overrightarrow{r_i}}{\partial t} + \frac{\Delta t^2}{2}\frac{\partial^2 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^2} - \frac{\Delta t^3}{6}\frac{\partial^3 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{2.11}$$

avec $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ le reste des termes d'ordre supérieur en notation Landau, $\overrightarrow{r_i}(t)$ le vecteur position de l'atome i à l'instant t et Δt le pas de temps choisi par l'utilisateur. La vitesse est donnée par la relation $\overrightarrow{v_i}(t) = \dfrac{\partial \overrightarrow{r_i}}{\partial t}$ et l'accélération par la relation $\overrightarrow{a_i}(t) = \dfrac{\partial^2 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^2}$. En sommant les équations (2.10) et (2.11) on a :

$$\overrightarrow{r_i}(t+\Delta t) + \overrightarrow{r_i}(t-\Delta t) = 2\overrightarrow{r_i}(t) + \Delta t^2 \frac{\partial^2 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^2} + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{2.12}$$

En faisant une approximation pour se limiter aux termes d'ordre 2, l'équation (2.12) devient :

$$\overrightarrow{r_i}(t+\Delta t) = 2\overrightarrow{r_i}(t) - \overrightarrow{r_i}(t-\Delta t) + \Delta t^2 \frac{\partial^2 \overrightarrow{r_i}}{\partial t^2} \tag{2.13}$$

L'équation (2.13) peut être réécrite en fonction de l'accélération comme suit :

$$\overrightarrow{r_i}(t+\Delta t) = 2\overrightarrow{r_i}(t) - \overrightarrow{r_i}(t-\Delta t) + \overrightarrow{a_i}(t)\Delta t^2 \tag{2.14}$$

La détermination de la position de l'atome i à l'instant $t+\Delta t$ nécessite la connaissance de son accélération à l'instant t qui peut être calculée à partir de l'équation (2.15) suivante :

$$\overrightarrow{a_i}(t) = \frac{1}{m_i}\overrightarrow{F_i(t)} \tag{2.15}$$

Notons que la force $\overrightarrow{F_i(t)}$ se calcule à partir du gradient de l'énergie potentielle déterminé à partir des potentiels interatomiques.

Bien que le calcul de la vitesse ne soit pas nécessaire pour le calcul des positions des atomes, elle va servir à déterminer des grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie cinétique et la température. En faisant une soustraction entre l'équation (2.10) et l'équation (2.11), et en négligeant le reste de termes $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ d'ordre supérieur, la vitesse est donnée par :

$$\overrightarrow{v_i}(t) = \frac{1}{2\Delta t}[\overrightarrow{r_i}(t+\Delta t) - \overrightarrow{r_i}(t-\Delta t)] \tag{2.16}$$

L'énergie cinétique du système constitué de tous les atomes est donnée par :

$$K(t) = \frac{1}{2}\sum_i m_i[v_i(t)^2] \tag{2.17}$$

et la température se déduit par la relation :

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_B} \tag{2.18}$$

avec N le nombre d'atomes du système et k_B la constante de Boltzmann.

En dynamique moléculaire, il est important de bien choisir le pas de temps Δt. Il faut trouver le meilleur compromis entre le temps de calcul total et la stabilité numérique. Il est donc nécessaire d'optimiser le pas de temps avant toute simulation pour réaliser de longues

simulations avec des résultats stables en un minimum de temps. Pour optimiser le pas de temps, nous avons considéré un système (cristal parfait) avec 512 atomes et nous l'avons fait évoluer dans l'ensemble microcanonique NVE (nombre d'atomes constant, volume constant et énergie du système constante). Plusieurs relaxations à différentes températures ont été effectuées sur un temps de 15 ps sans utiliser de thermostat ou de barostat. Nous avons testé plusieurs pas de temps et nous avons choisi le pas de temps qui permet d'avoir une variation entre l'énergie maximale et l'énergie minimale inférieure à 10^{-5} eV/atome, pour des températures comprises entre 0 et 500 K (figures 2.2.a et 2.2.b). Le pas de temps choisi est ensuite utilisé pour réaliser une simulation de 1 ns à 300 K afin d'observer si l'énergie diverge (figures 2.2.c et 2.2.d). Dans cette étude plusieurs pas de temps ont été testés pour deux potentiels (figure 2.2) et celui qui a été choisi pour les deux potentiels est $\Delta t = 1$ fs.

Dans ce travail, l'ensemble canonique NVT (où le nombre d'atomes, le volume et la température sont constants) et l'ensemble isotherme-isobare NPT (où le nombre d'atomes, la température et la pression sont constants) ont été utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire. L'utilisation de ces deux ensembles thermodynamiques nécessite un contrôle au cours du temps de la température et de la pression.

Le contrôle de la température se fait à l'aide d'un thermostat. Il existe plusieurs types de thermostats. Dans LAMMPS, nous avons utilisé le thermostat de Nosé & Hoover [134–137] pour contrôler la température du système. Ce thermostat permet de fournir de l'énergie au système ou de diminuer l'énergie du système. Cette méthode repose sur la modification de la vitesse des particules par l'introduction d'un terme de friction ξ dans l'équation du mouvement telle que :

$$\overrightarrow{F_i} - \xi m_i \overrightarrow{v_i} = m_i \overrightarrow{a_i} \tag{2.19}$$

avec $\xi = \xi(t)$ une fonction du temps. Elle varie en fonction de la différence entre la température du système $T(t)$ et la température de consigne $T_{consigne}$ voulue, telle que :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2}\left(\frac{T(t)}{T_{consigne}} - 1\right) \tag{2.20}$$

où τ_T est le coefficient de couplage du système avec le thermostat. Lorsque le coefficient de

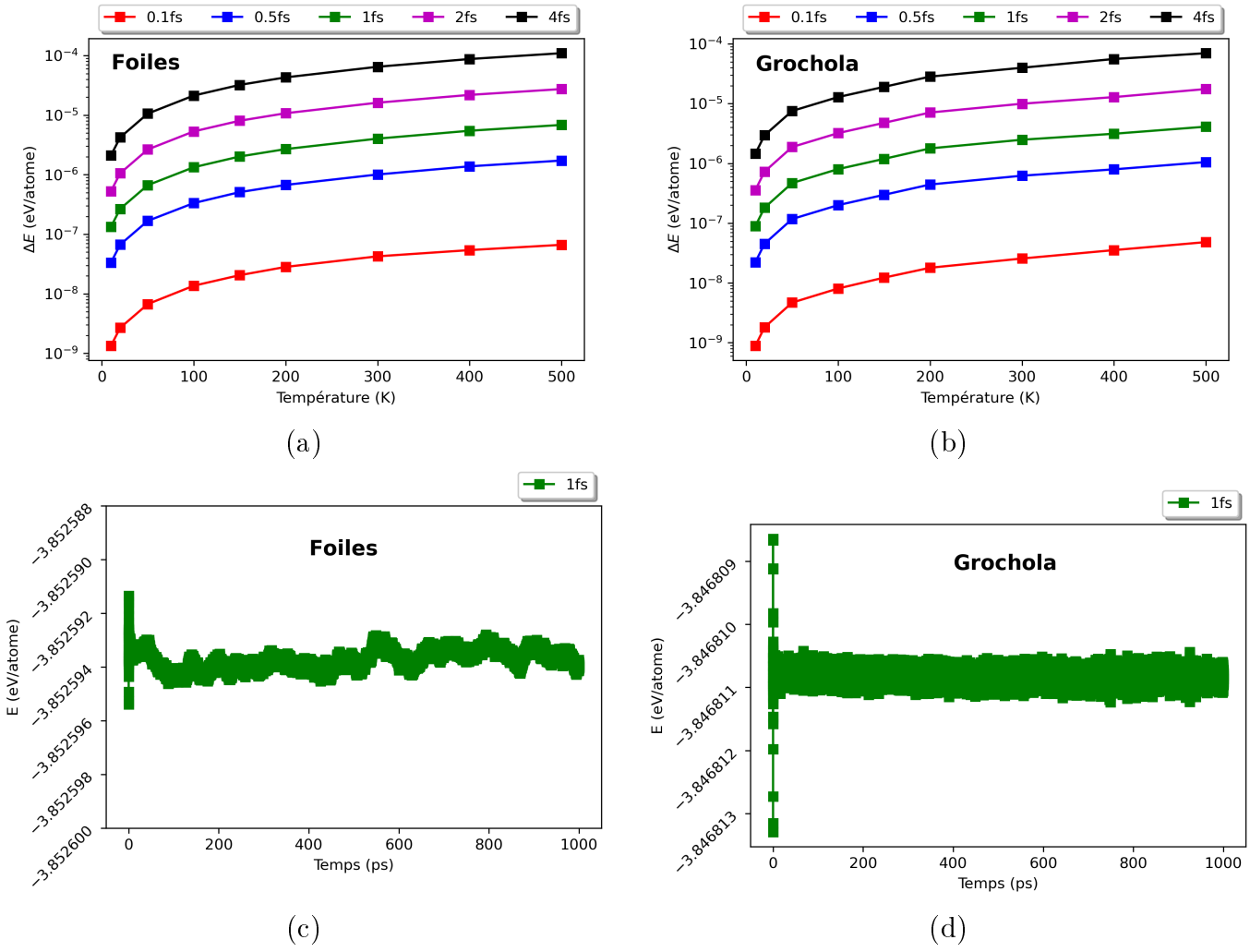


FIGURE 2.2 – Optimisation du pas de temps pour les potentiels de Foiles et Grochola. Différence d'énergie entre l'énergie maximale et l'énergie minimale sur 15 ps en fonction de la température, et pour différents pas de temps pour les potentiels de a) Foiles et b) Grochola . La simulation est réalisée dans l'ensemble microcanonique NVE pendant 15 ps. c) et d) Évolution en fonction du temps de l'énergie du cristal d'or soumis à une température de 300 K, dans l'ensemble NVE pour un pas de temps $\Delta t = 1$ fs.

friction ξ est négatif, le système est réchauffé par ajout d'énergie cinétique. À l'inverse, lorsque ξ est positif, on diminue l'énergie du système. Lorsque τ_T est grand le couplage est faible et l'équilibre thermique est lent à obtenir. Lorsque τ_T est faible, le système est soumis à des fluctuations rapides de la température.

La température de consigne $T_{consigne}$ et le coefficient de couplage τ_T sont choisis par l'utilisateur dans LAMMPS. τ_T correspond au temps de relaxation de la température appelé T_{damp} dans LAMMPS. Nous avons optimisé le temps de relaxation de la température en imposant au thermostat une augmentation de la température de 100 K tous les 10 ps pour différentes valeurs du temps de relaxation. Le temps de relaxation est choisi tel que le système atteigne la température de consigne sans oscillations thermiques exagérées. La figure 2.3 représente la température en fonction du nombre d'itérations pour différents temps de relaxation. Le temps de relaxation retenu pour cette étude est $T_{damp} = 10\ \Delta t$, temps pour lequel la fluctuation de température est minime comparé aux autres temps de relaxations (1 Δt, 100 Δt et 1000 Δt).

Lorsque le système évolue dans l'ensemble thermodynamique NPT, la température et la pression sont contrôlées respectivement à l'aide d'un thermostat et d'un barostat. Il existe plusieurs types de barostat ; celui que nous avons utilisé dans LAMMPS est le barostat de Nosé & Hoover. Il repose sur le même principe que son thermostat. Le barostat et le thermostat sont couplés. Pour contrôler la pression, l'équation du mouvement est modifiée par l'ajout d'un terme de friction tel qu'on ait :

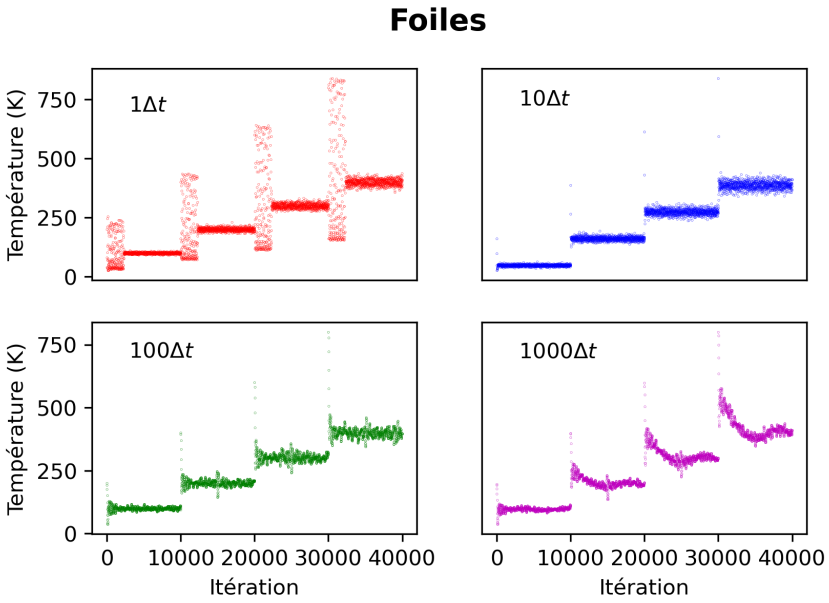
$$\overrightarrow{F_i} - (\xi + \eta) m_i \overrightarrow{v_i} = m_i \overrightarrow{a_i} \tag{2.21}$$

où $\eta = \eta(t)$ est une fonction du temps. Ce paramètre évolue en fonction de la différence entre la pression du système $P(t)$ et la pression désirée par l'utilisateur $P_{consigne}$, tel que :

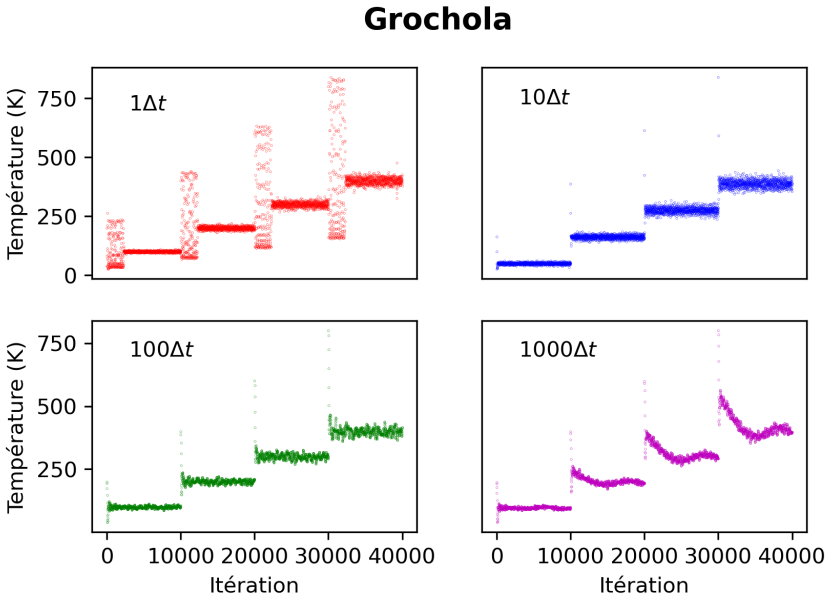
$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{V(t)}{N k_B T_{consigne}} \frac{P(t) - P_{consigne}}{\tau_p^2} \tag{2.22}$$

τ_p est le coefficient de couplage du système avec le barostat. $V(t)$ représente le volume de la boîte de simulation en fonction du temps. $V(t)$ est déterminé à partir de la relation

$$\frac{dV}{dt} = 3V\eta. \tag{2.23}$$



(a)



(b)

FIGURE 2.3 – Optimisation du temps de relaxation T_{damp} avec le thermostat de Nosé & Hoover, pour les potentiels de a) Foiles et de b) Grochola. Température du système en fonction de l'itération. Les tests ont été faits pour quatre temps de relaxation (1 Δt,10 Δt, 100 Δt et 1000 Δt, où Δt est le pas de temps). La température initiale étant de 100 K, elle varie par pas de 100 K tous les 10 ps pour atteindre une température finale de 400 K. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ fs.

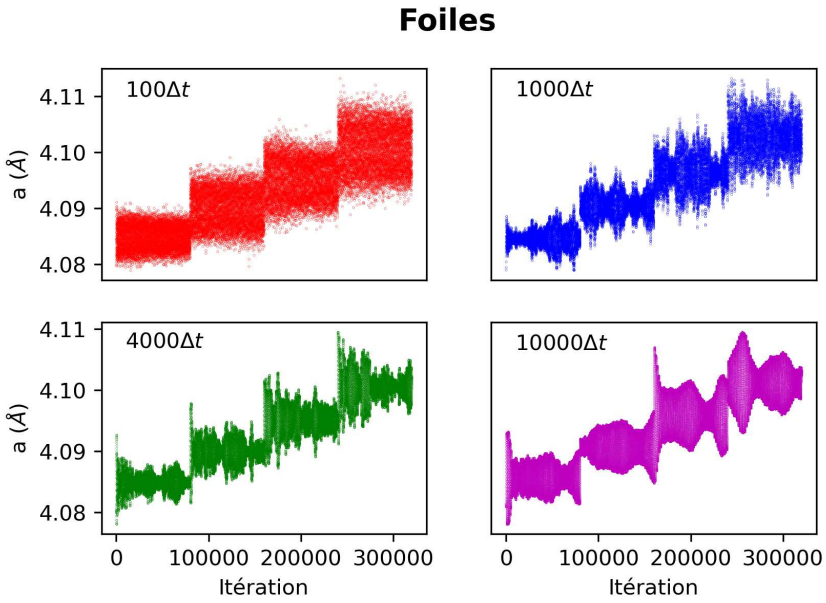
La pression cinétique diminue lorsque η est positif et elle augmente lorsque η est négatif. Il est important de bien choisir τ_p car s'il est grand, l'équilibre de la pression sera lentement atteint tandis que s'il est trop petit, il y aura des fluctuations rapides de la pression. Le coefficient τ_p correspond au temps de relaxation de la pression appelé P_{damp} dans LAMMPS. De la même façon que T_{damp} a été choisi, nous avons testé différents valeurs de P_{damp} afin de choisir la valeur optimale. La figure 2.4 représente le paramètre de maille en fonction du nombre d'itérations. Nous avons fait varier la température de 100 K tous les 20 ps avec une pression de consigne de 0 GPa. Le paramètre P_{damp} choisi pour cette étude est $P_{damp} = 4000\ \Delta t$, car c'est celui pour lequel le barostat contrôle au mieux la variation du paramètre de maille du système (ou le volume du système).

2.2.3 Conditions aux limites

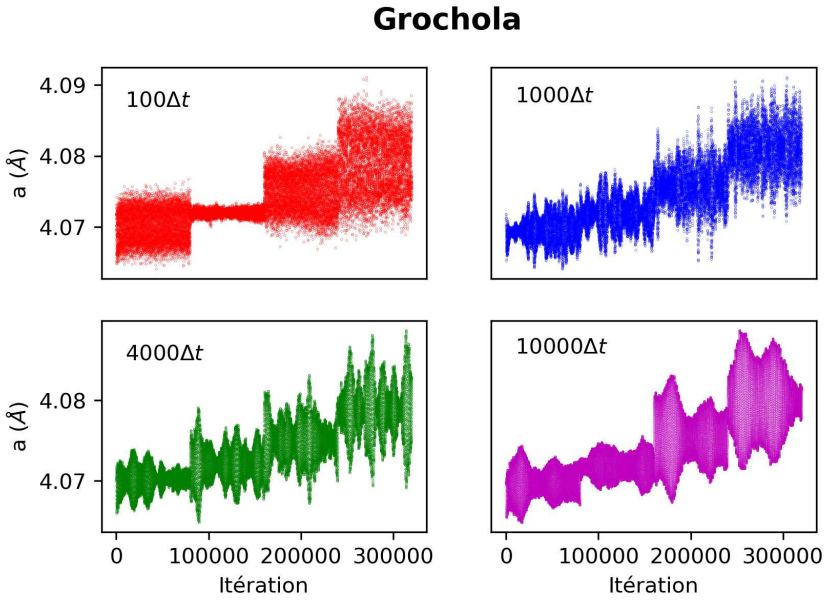
Avec les simulations atomistiques, il est très difficile de simuler des systèmes de même taille que celle des échantillons expérimentaux à cause des puissances de calcul qui sont limitées. Pour résoudre ce problème, des conditions aux limites périodiques peuvent être appliquées sur le système. Ces conditions aux limites périodiques permettent ainsi de simuler des échantillons à une ou plusieurs dimensions infinies. L'utilisation de ces conditions aux limites périodiques nécessite que la taille du système considérée (boîte de simulation) soit très grande devant le rayon de coupure du potentiel afin d'éviter qu'un atome interagisse directement avec lui-même. Les conditions aux limites périodiques permettent de remettre un atome par la face opposée avec la même quantité de mouvement lorsque celui-ci sort de la boîte de simulation. Cependant il faut noter que cette action peut dans certains cas introduire des artefacts.

2.3 Analyse

Les données obtenues avec LAMMPS ont été analysées à l'aide du logiciel OVITO [138]. OVITO est un outil qui permet de visualiser les structures simulées ainsi que les défauts contenus dans le système étudié. Nous avons notamment utilisé le paramètre CNA (Common Neighbor Analysis) qui permet de repérer l'environnement local autour d'un atome [139, 140]. La version utilisée dans OVITO est celle de Stukowski [141] (figure 2.5.a). Le CNA permet de re-

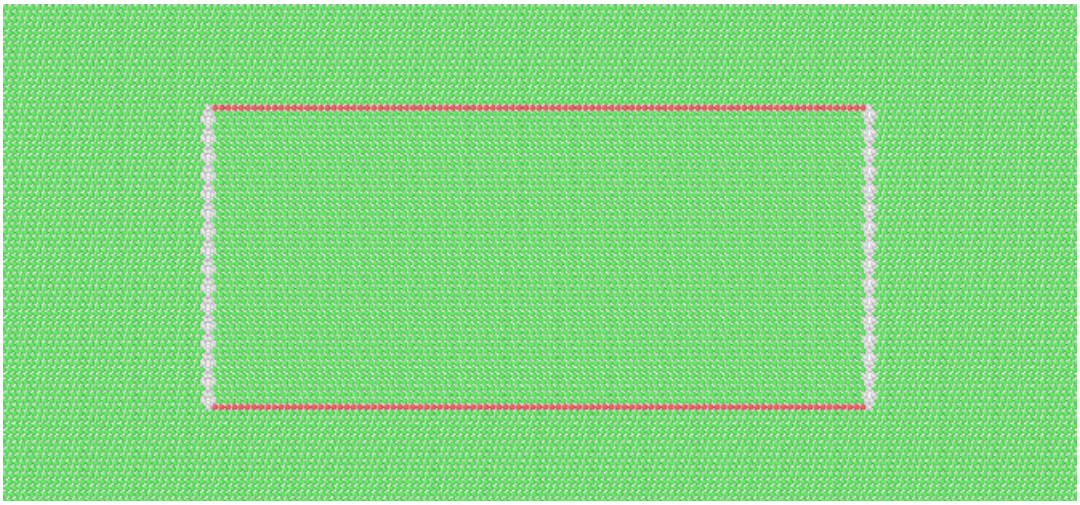


(a)

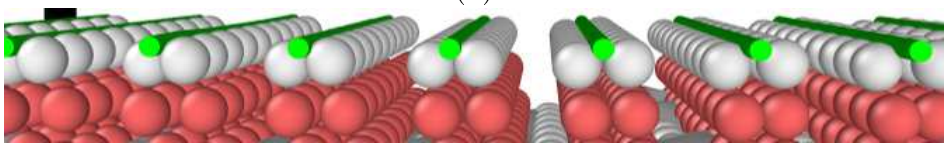


(b)

FIGURE 2.4 – Optimisation du temps de relaxation P_{damp} avec le barostat de Nosé & Hoover, pour les potentiels de a) Foiles et de b) Grochola. Paramètre de maille du système en fonction de l'itération. Les tests ont été faits pour quatre temps de relaxation (100 Δt,100 Δt, 4000 Δt et 10000 Δt, où Δt est le pas de temps). La température initiale étant de 100 K, elle varie par pas de 100 K toutes les 80 ps pour atteindre une température finale de 400 K. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ fs.



(a)



(b)

FIGURE 2.5 – a) Visualisation de CTBs, ITBs et de leurs jonctions non relaxées dans l'or. Coloration à l'aide du CNA. Les atomes en vert appartiennent à la structure CFC, ceux en rouge appartiennent à la structure hc (ils correspondent aux CTBs) et ceux en blanc correspondent aux ITBs. b) Visualisation de la phase 9R. Identification de dislocations partielles de Shockley coin (en vert) à l'aide de DXA. Les dislocations partielles de Shockley mixtes (cf. chapitre 1) ne sont pas identifiées par DXA. Les atomes de la structure CFC ont été supprimés, ceux de la structure HC sont en rouge et correspondent aux défauts d'empilement intrinsèques. Les atomes en blanc correspondent à l'interface entre la structure CFC et la phase 9R.

pérer les environnements cubique à faces centrées, cubique centré, hexagonal compact etc. Les dislocations contenues dans le système simulé ont été analysées à l'aide de DXA (Dislocation Extraction Algorithm) qui est un algorithme d'extraction de dislocations intégré dans OVITO. Il a été développé par Stukowski et al. [141, 142] (figure 2.5.b). L'algorithme DXA n'identifie pas toutes les dislocations comme on peut le voir sur la figure 2.5.b, où seules les dislocations coin sont identifiées, tandis que les dislocations mixtes mentionnées dans le chapitre 1, présentes à l'interface de l'ITB ne sont pas identifiées.

2.4 Caractéristiques de la phase 9R

Comme évoqué dans le chapitre 1, la relaxation de l'ITB {112} dans l'or peut conduire à la formation de la phase 9R, dont nous présentons ici quelques caractéristiques, et que nous

comparons à la phase CFC. Les figures 2.6.a et 2.6.b représentent respectivement les systèmes massifs de la phase 9R de groupe d'espace R3m et de la phase CFC. Dans cette étude, la direction $[0001]_h$ de la phase 9R hexagonale du massif est appelée direction $[111]_{9R}$ de la phase 9R, parce que la phase 9R peut être considérée comme un empilement de neuf plans (111) de la phase CFC avec un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans (voir figure 2.6).

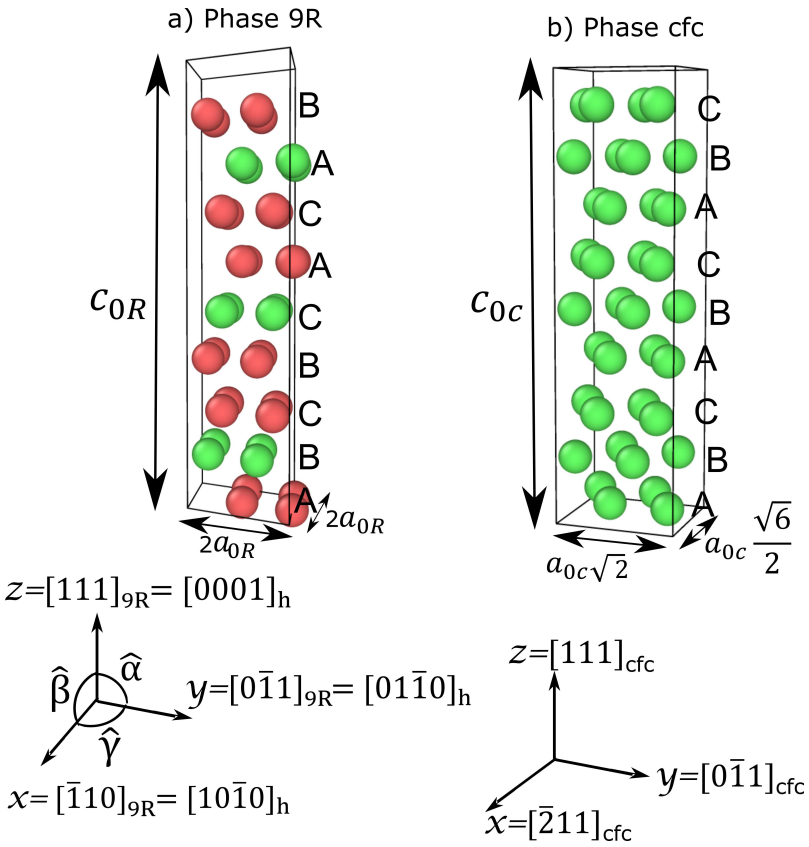


FIGURE 2.6 – Représentation de a) la structure hexagonale de la phase 9R et b) de la phase CFC. $\widehat{\alpha}=90°$, $\widehat{\beta}=90°$ et $\widehat{\gamma}=120°$ pour la structure hexagonale. Le système de coordonnées de la figure 2.6.b est orthogonal. $[hkl]_{9R}$ et $[hkl]_{cfc}$ représentent les directions exprimées dans le système cubique pour les structures de la phase 9R et de la phase CFC respectivement, tandis que $[uvtw]_h$ représente la direction exprimée dans le système hexagonal. La visualisation est faite en utilisant le paramètre CNA. Les atomes dans un environnement (local) CFC et dans un environnement (local) hexagonal sont respectivement en vert et rouge. La séquence d'empilement indiquée par les lettres (ABC) est liée à la structure CFC.

Le système massif de la phase 9R a été relaxé afin de calculer son énergie de cohésion $E_{coh,R}$, les paramètres de maille a_{0R} et c_{0R} (voir figure 2.6.a) et les constantes d'élasticité. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2. Les valeurs des paramètres de maille a_{0R} et c_{0R} données par le potentiel d'Ackland sont proches des valeurs données par la LDA comparé aux autres potentiels. La GGA donne les plus grandes valeurs des paramètres de maille a_{0R} et c_{0R}. Le

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes	GGA	LDA
a_{0R} (Å)	2,886	2,878	2,869	2,876	2,932	2,856
c_{0R} (Å)	21,18	21,12	21,49	21,24	22,00	21,37
$E_{coh,R}$ (eV/atome)	-3,929	-3,918	-3,785	-3,924	NC	NC
$C_{11,R}$ (GPa)	206	223	249	229	193	276
$C_{12,R}$ (GPa)	157	164	170	166	117	154
$C_{13,R}$ (GPa)	138	141	136	147	105	151
$C_{33,R}$ (GPa)	227	247	289	239	175	253
$C_{44,R}$ (GPa)	23	28	22	23	14	20
$C_{66,R}$ (GPa)	25	29	39	31	38	61

TABLE 2.2 – Paramètres de maille a_{0R} et c_{0R}, énergie de cohésion $E_{coh,R}$ et coefficients d'élasticité ($C_{ij,R}$) de la phase 9R obtenus à partir de quatre potentiels interatomiques et de la DFT.

potentiel de Foiles donne la plus petite valeur de l'énergie de cohésion de la phase 9R, tandis que la plus grande valeur est donnée par le potentiel d'Ackland. La GGA donne de faibles valeurs des coefficients d'élasticités sauf pour le coefficient $C_{66,R}$. Les potentiels interatomiques donnent des coefficients d'élasticité dont la différence relative maximale en valeur absolue, par rapport à celles données par la LDA est de 60 %. A notre connaissance, il n'y a pas de données expérimentales pour les comparer aux résultats numériques : en effet cette structure cristallographique ne semble pas être stable dans les échantillons massifs d'or.

Pour décrire la structure qui se forme à la suite de la dissociation de l'ITB on pourrait utiliser le terme de complexion au lieu de phase [143, 144]. Depuis l'introduction de la notion de complexion, en 2006 [143], un domaine tout entier, à l'origine focalisé sur les céramiques puis étendu aux systèmes métalliques, s'est développé et notre étude pourrait s'y rapporter. Cependant, toutes les transitions de complexions étudiées dans la littérature et revues par exemple dans [144] ne s'appliquent pas à notre cas. Dans cette étude, nous emploierons le terme phase 9R habituellement utilisé dans la littérature depuis des décennies.

2.5 Conclusion

Dans cette thèse, nous avons étudié plusieurs systèmes via les méthodes de simulations atomistiques décrites dans ce chapitre. Le premier système étudié dans le chapitre 3 comprend un joint de macle isolé. Dans le chapitre 4 nous considérons un système avec plusieurs joints de macle de même type. Le chapitre 5 s'intéresse à un film mince d'or nano-maclé avec une

macle de volume fini. Enfin dans le chapitre 6, nous étudions des échantillons expérimentaux de films minces d'or nano-maclés afin de comparer les résultats obtenus à ceux des simulations numériques. Tous ces systèmes seront décrits en détail dans chaque chapitre.

Chapitre Trois

Étude d'un CTB Σ3{111} et d'un ITB Σ3{112} isolés

Sommaire

3.1 Systèmes étudiés 62

3.2 Relaxation des joints de macle 66

3.2.1 Relaxation des ITBs de types I, III et IV et description de la phase 9R 66

3.2.2 Excès de volume et énergies des joints de macle 68

3.3 La phase 9R dans l'ITB Σ3{112} relaxé 73

3.3.1 Épaisseur de la phase 9R 73

3.3.2 Energie de formation de la phase 9R 79

3.3.3 Paramètre de maille et énergie élastique générée par la phase 9R . . . 81

3.3.4 Contributions à l'énergie de l'ITB et paramètres déterminant l'épaisseur de la phase 9R 84

3.4 Conclusion 87

Dans ce chapitre nous présentons l'étude d'un CTB Σ3{111} isolé et d'un ITB Σ3{112} isolé en utilisant les simulations de statique moléculaire classique et de DFT. La relaxation du CTB et de l'ITB est présentée ainsi que l'excès de volume généré par ces joints de macle. Dans le chapitre 1, nous avons vu que lors de la relaxation de l'ITB[1] {112}, la phase 9R se forme au niveau du joint de macle [8, 10–13, 15–21, 73, 77–82]. Étant donné que cette phase

1. Σ3

9R est constituée de défauts d'empilement intrinsèques, certains auteurs ont étudié l'influence de l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF} sur l'épaisseur de la phase 9R. On a constaté une opposition dans la littérature entre les résultats de simulations numériques et ceux expérimentaux quant à l'influence de γ_{ISF} sur l'épaisseur de la phase 9R. En effet les auteurs utilisant les simulations numériques, en considérant quatre matériaux afin de faire varier l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque, montrent que, lorsqu'elle augmente, l'épaisseur de la phase 9R diminue [80]. Expérimentalement Gu et al. [82] ont étudié des alliages de cuivre. Ils ont introduit différentes concentrations d'aluminium afin de faire varier l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque du cuivre. Ils observent alors que l'épaisseur de la phase 9R augmente lorsque l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque augmente. Cependant leurs échantillons contiennent de nombreux défauts susceptibles d'épingler certaines dislocations constituant l'ITB {112}, et aussi augmenter artificiellement l'épaisseur de la phase 9R. Du point de vue numérique, le fait d'utiliser plusieurs matériaux comme l'ont fait les auteurs des simulations numériques implique la variation de plusieurs paramètres et pas seulement celle de γ_{ISF}. C'est la raison pour laquelle dans ce chapitre nous caractérisons l'épaisseur de la phase 9R avec quatre potentiels interatomiques qui donnent différentes valeurs de γ_{ISF} pour le même matériau. Le fait que nous utilisions quatre potentiels pour le même matériau, nous permet de varier moins de paramètres : les coefficients d'élasticité, par exemple, sont relativement les mêmes pour tous les potentiels considérés. Enfin nous prendrons en compte d'autres paramètres (l'énergie de formation et l'énergie élastique) afin de discuter de leur influence sur l'épaisseur de la phase 9R.

3.1 Systèmes étudiés

Nous nous sommes intéressés à un CTB Σ3{111} isolé et à un ITB Σ3{112} isolé dans un cristal CFC, étudiés en utilisant des simulations de statique moléculaire classique et la DFT. Les deux joints de macle peuvent être construits par des opérations de flexion : le CTB en coupant le cristal parfait suivant un plan (111) et en faisant une rotation de 180° d'une partie du cristal autour de la direction $[11\bar{2}]$, et l'ITB en coupant le cristal suivant un plan $(11\bar{2})$ et en faisant une rotation de 180° d'une partie du cristal autour de la direction [111]. La structure atomique de l'ITB Σ3{112} est plus complexe que celle du CTB (figure 3.1), et peut être

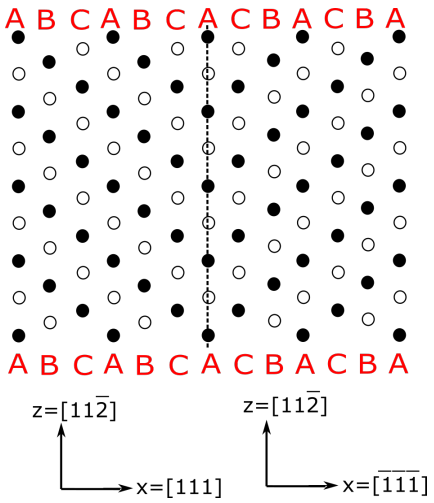


FIGURE 3.1 – Structure atomique d'un cristal avec un CTB $\Sigma 3\{111\}$ projetée suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Les cercles vides et pleins correspondent aux positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Ces positions sont respectivement égales à 0 ou $a_{0c}\sqrt{2}/4$ pour les cercles vides et pleins (a_{0c} est le paramètre de maille du cristal CFC).

considérée de différentes façons, comme montré sur la figure 3.2. La structure de l'ITB [2] de type I, comme appelé par Wang et al. [79], est représentée sur les figures 3.2.b et 3.2.c. Cette structure est obtenue à partir du réseau dichromatique et d'un choix approprié du plan de coupe (voir chapitre 1 figures 1.15.b et 1.15.d). L'ITB $(11\bar{2})$ peut aussi être décrit par un ensemble de trois dislocations partielles de Shockley (δA, δB, δC) comme évoqué dans le chapitre 1 (en utilisant les notations du tétraèdre de Thompson rappelées sur la figure 1.4, et avec $\overrightarrow{\delta A} = \overrightarrow{b_2}$, $\overrightarrow{\delta B} = \overrightarrow{b_3}$ et $\overrightarrow{\delta C} = \overrightarrow{b_1}$), une dislocation partielle sur chaque plan (111), les lignes de dislocations étant $[1\bar{1}0]$ [8, 17]. La séquence périodique pour l'ITB de type I est $\delta A : \delta C : \delta B$ (figure 3.2.c), où δC est une dislocation partielle de Shockley purement coin avec un vecteur de Burgers $\frac{1}{6}[11\bar{2}]$, δA et δB sont des dislocations partielles de Shockley mixtes avec la même composante coin et des composantes vis opposées ; leurs vecteurs de Burgers sont respectivement $\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$ et $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$.

La structure atomique de l'ITB de type I discutée ci-dessus n'est pas la seule qui peut être obtenue pour l'ITB symétrique $\Sigma 3\{112\}$. L'ITB dit de type II par exemple, est obtenu en sélectionnant un plan de coupe différent dans le réseau dichromatique, ou en utilisant un ensemble différent de dislocations partielles de Shockley (δC : -2δC : δC) [79] (voir chapitre 1 figures 1.23.b, 1.23.d et 1.23.f). Cet ITB de type II n'est pas considéré ici parce que Wang et al. ont montré, en utilisant des simulations atomistiques pour le cuivre, qu'après relaxation, bien

2. $\Sigma 3$

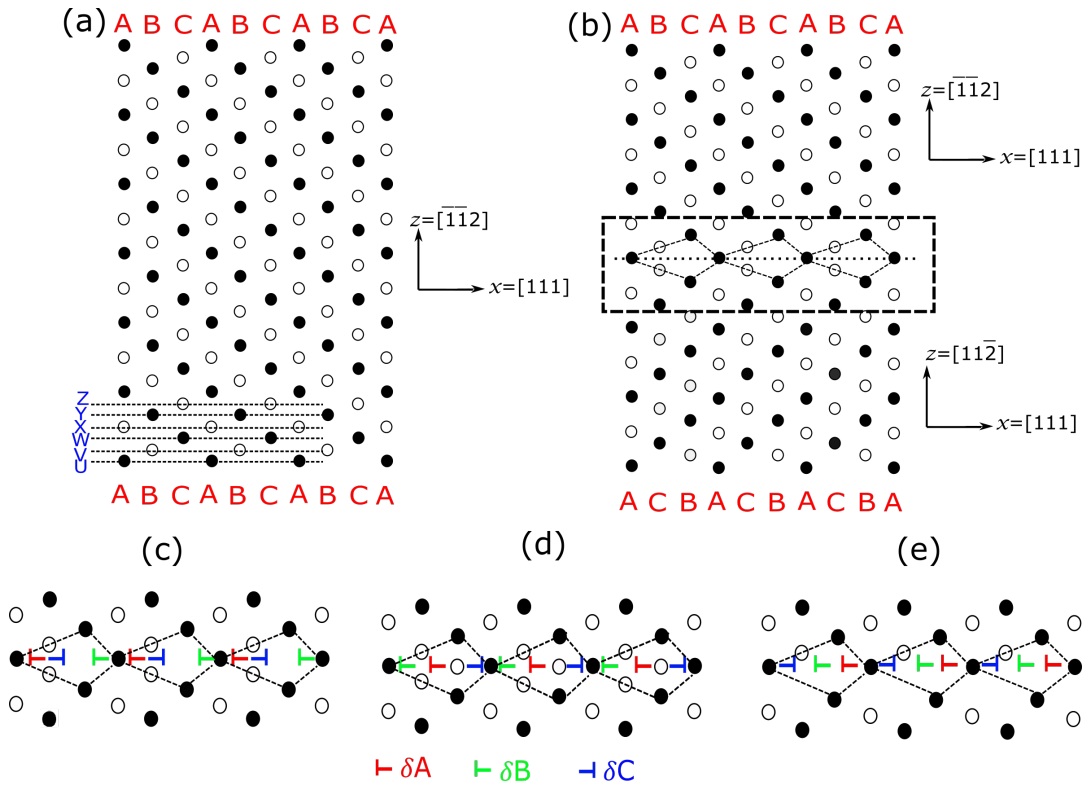


FIGURE 3.2 – Structure atomique projetée suivant la direction $[1\bar{1}0]$ a) d'un cristal CFC parfait et b) d'un cristal avec l'ITB Σ3{112} de type I avant relaxation. Les séquences d'empilement sont indiquées par les lettres ABC et UVWXYZ, respectivement suivant les directions [111] et $[11\bar{2}]$. En b), la position du plan du joint de macle est indiquée par la ligne en pointillé et la zone de zoom par la ligne en tiret. c-e) Zooms sur différents types d'ITBs projetés suivant la direction $[1\bar{1}0]$: c) type I, (d) type III and e) type IV. Les unités structurales et la description avec les dislocations partielles de Shockley sont indiquées. Les cercles pleins et vides correspondent aux positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$. Ces positions sont respectivement égales à 0 ou $a_{0c}\sqrt{2}/4$ pour les cercles vides et pleins (a_{0c} est le paramètre de maille du cristal CFC).

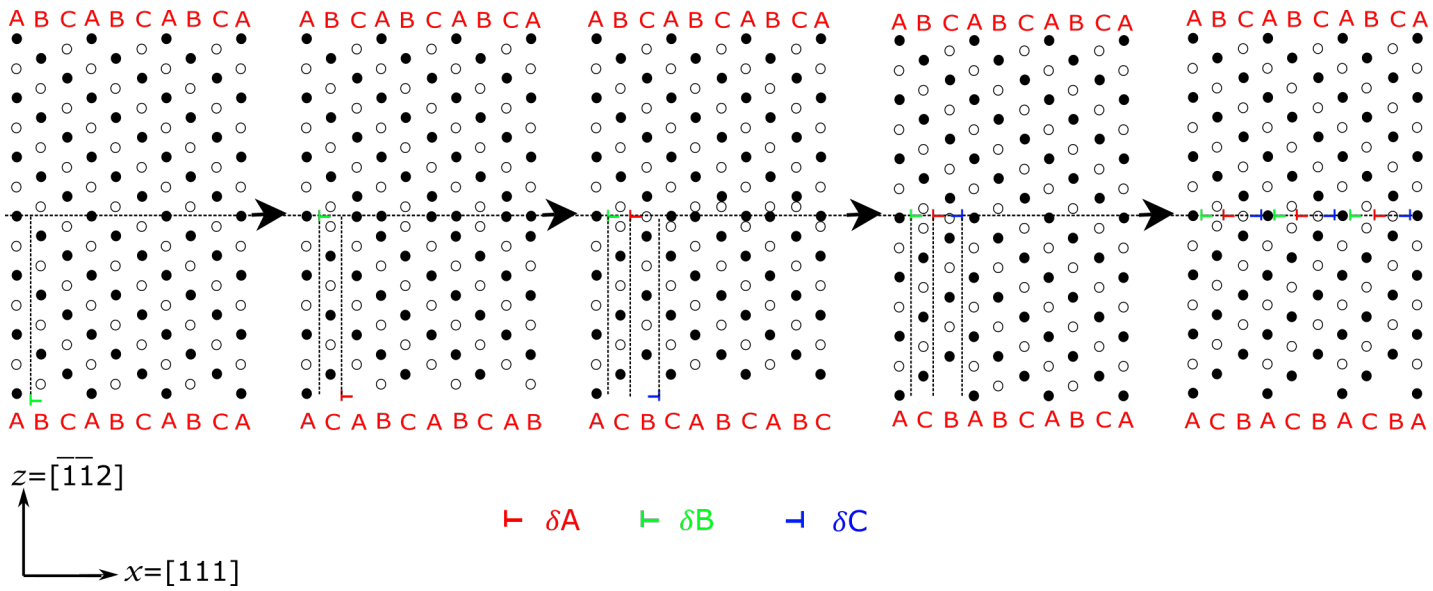


FIGURE 3.3 – Glissement de l'ensemble des dislocations partielles de Shockley $\delta B, \delta A, \delta C$ pour former l'ITB $\Sigma 3\{112\}$ de type III non relaxé. Les cercles pleins et vides correspondent à différentes positions des atomes suivant la direction $[1\bar{1}0]$ comme sur les figures 3.1 et 3.2.

qu'il soit stable énergétiquement, il a une grande énergie comparé à l'ITB de type I, et devrait donc être moins courant que l'ITB de type I [79]. D'autres types d'ITBs symétriques $\Sigma 3\{112\}$ peuvent également être obtenus à partir du même ensemble $\{\delta A,\delta B,\delta C\}$ de dislocations partielles de Shockley que pour l'ITB de type I. En permutant l'ordre de passage des dislocations, deux autres structures atomiques d'ITBs sont obtenues, comme montré sur les figures 3.2.d et 3.2.e. Nous les appelons type III pour la séquence de dislocations partielles $\delta B : \delta A : \delta C$ (figure 3.2.d) et type IV pour la séquence de dislocations partielles $\delta C : \delta B : \delta A$ (figure 3.2.e, notons que le plan de glissement de référence est fixé pour la première dislocation de la séquence). La figure 3.3 détaille le mécanisme de formation de l'ITB de type III à partir du cristal parfait CFC par le glissement successif de la séquence périodique des trois dislocations partielles.

Le CTB et l'ITB sont étudiés en utilisant la statique moléculaire classique et la DFT. La boîte de simulation a été construite en répétant n_u, n_v et n_w fois la cellule unitaire CFC à 6 atomes suivant les vecteurs de base $\overrightarrow{u} = a_{0c}[111]$, $\overrightarrow{v} = \frac{a_{0c}}{2}[1\bar{1}0]$ et $\overrightarrow{w} = \frac{a_{0c}}{2}[11\bar{2}]$, avec a_{0c} le paramètre de maille de l'or monocristallin. x, y et z sont les directions du cristal ayant pour vecteurs de base respectifs $\overrightarrow{u}$, $\overrightarrow{v}$ et $\overrightarrow{w}$. La normale à l'ITB est suivant la direction z et la normale au CTB est suivant la direction x. Pour les simulations de la statique moléculaire classique, la taille de la boîte de simulation pour l'étude de l'ITB est telle que $n_u = 6$, $n_v = 12$

et $n_w = 36$. La taille de la boîte de simulation pour l'étude du CTB est telle que $n_u = 72$, $n_v = 24$ et $n_w = 4$. Des surfaces libres délimitent le système suivant la direction normale au joint de macle, tandis que les conditions aux limites périodiques sont utilisées suivant les deux autres directions. À cause du coût numérique important pour les calculs de DFT, les systèmes considérés en DFT sont beaucoup plus petits : pour l'ITB la boîte de simulation est telle que $n_u = 3$, $n_v = 1$ et $n_w = 10$ et pour le CTB la boîte de simulation est telle que $n_u = 6$, $n_v = 1$ et $n_w = 1$. Les vecteurs de base $\overrightarrow{u}$, $\overrightarrow{v}$ et $\overrightarrow{w}$ sont les mêmes que ceux utilisés pour la statique moléculaire classique. Pour les calculs en DFT, les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans toutes les directions, avec un vide de 14 Å suivant la normale au joint de macle afin de créer des surfaces libres. Cette épaisseur de vide est suffisante pour que les images périodiques du système n'interagissent pas entre elles. Pour rappel les autres paramètres utilisés pour les calculs en DFT sont détaillés dans le chapitre 2 (page 42).

3.2 Relaxation des joints de macle

3.2.1 Relaxation des ITBs de types I, III et IV et description de la phase 9R

Nous avons déterminé les configurations relaxées et les énergies du CTB et des ITBs de type I, III et IV en utilisant quatre potentiels interatomiques pour l'or. Pour ces quatre potentiels interatomiques, la structure du CTB ne change pas lors de la relaxation, tandis que la phase 9R se forme durant la relaxation de l'ITB, comme montré sur la figure 3.4. Pour chaque potentiel, la structure atomique et l'énergie obtenues après la relaxation sont exactement les mêmes pour les trois types d'ITBs I, III et IV. Cependant nous avons constaté que pour former la phase 9R les déplacements atomiques sont plus petits lorsque le glissement des dislocations partielles δC commence à partir de l'ITB de type III, comme montré sur la figure 3.5.

La formation de la phase 9R est due au glissement de la dislocation partielle coin δC tous les trois plans, produisant ainsi un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans, et donc l'empilement ABCBCACACABA. Cela peut également être décrit avec des plans hexagonaux (H) et CFC (C) par l'empilement CHHCHHCHH correspondant à la séquence de couleurs vert-

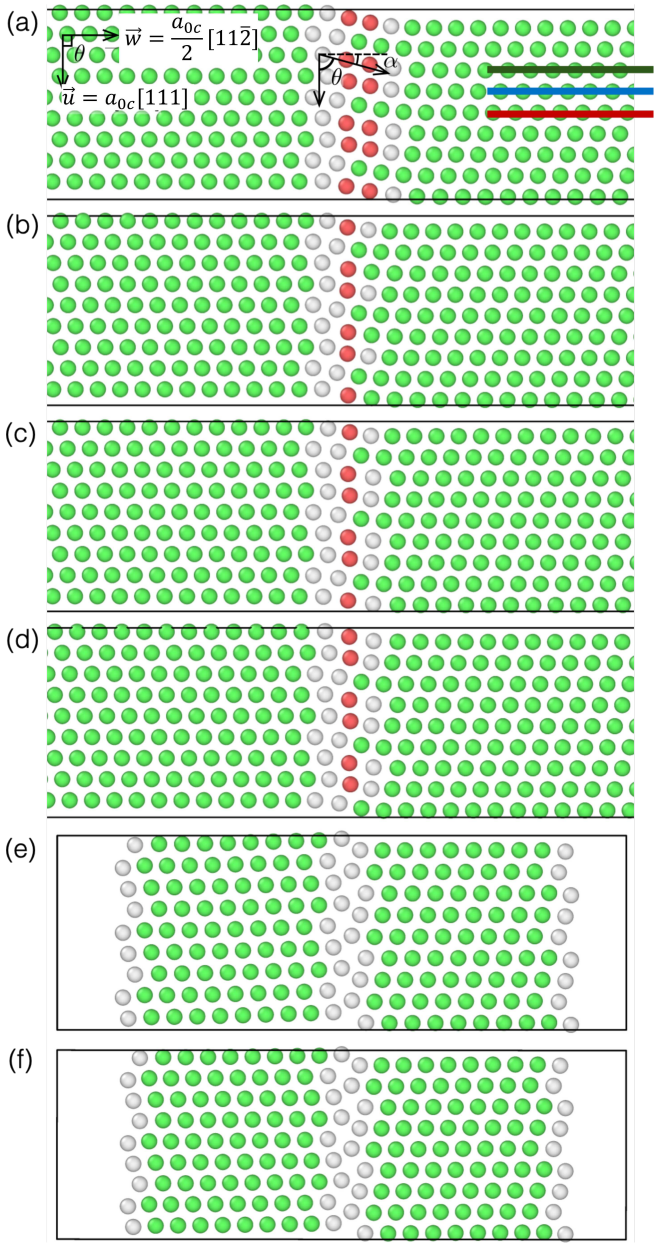


FIGURE 3.4 – Structure atomique de l'ITB relaxé avec les potentiels de a) Foiles, b) Grochola, c) Ackland, (d) Baskes, et avec des calculs DFT en utilisant e) la LDA et f) la GGA. Les atomes sont colorés selon leur paramètre CNA. Les atomes dans un environnement CFC, hexagonal et dans un environnement non identifié par OVITO sont respectivement en vert, rouge et blanc. α est l'angle de rotation des plans atomiques (111) dans la phase 9R. θ est l'angle entre la direction x (direction [111] dans la phase CFC) et la direction $[11\bar{2}]$ dans chacune des phases : $\theta = 90°$ dans la phase CFC et $\theta = 90° - \alpha$ au niveau de la phase 9R. Les lignes verte, bleue et rouge correspondent aux trois plans (111) différents considérés pour déterminer θ dans la section 3.3.1.

rouge-rouge visible avec le paramètre CNA sur la figure 2.6.a du chapitre 2 et sur la figure 3.4 (a, b, c et d). Les dislocations partielles de Shockley induisent une rotation des plans (111) de la phase 9R (voir figure 3.4.a) ; l'angle théorique est $\alpha = \arctan(\frac{1}{3\sqrt{2}})$ comme expliqué dans le

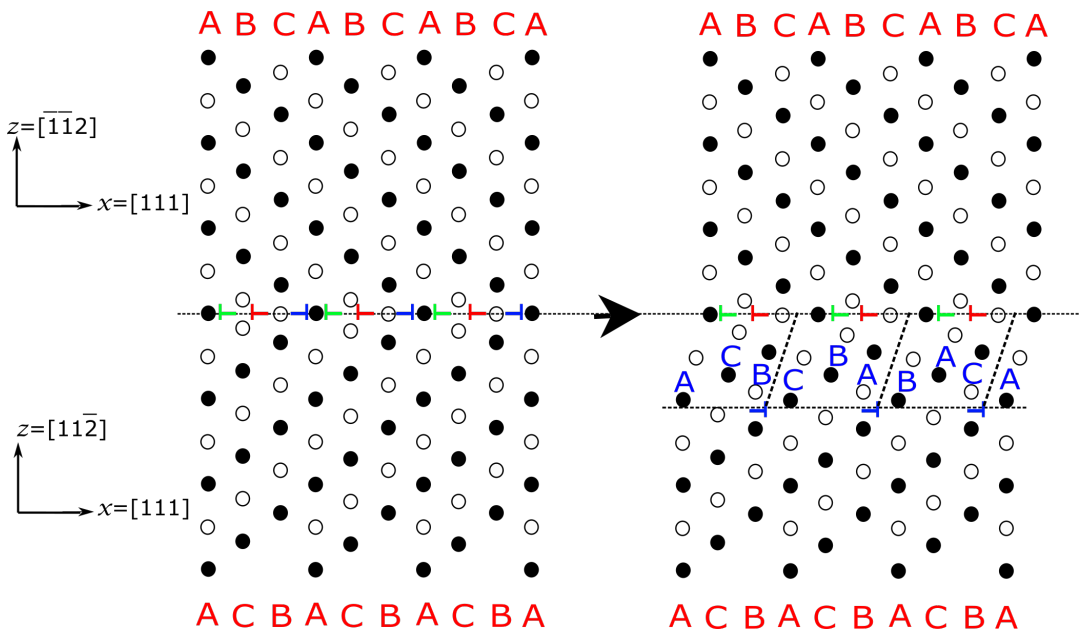


FIGURE 3.5 – Glissement de la dislocation partielle coin de Shockley δC pour former la phase 9R pour l'ITB de type III.

chapitre 1 [73].

La phase 9R n'a pas clairement été obtenue durant la relaxation de l'ITB dans nos calculs de DFT (voir figures 3.4.e et 3.4.f). Dans ce cas, la dislocation partielle de Shockley coin δC semble ne pas pouvoir se déplacer beaucoup lors de la relaxation de l'ITB. Nous soupçonnons que la taille réduite du système entrave la formation complète de la phase 9R en favorisant plutôt les rotations des cristaux de chaque côté de l'ITB comme autre mécanisme de relâchement de l'énergie. Des calculs de DFT avec de plus grandes tailles de systèmes pourraient permettre de vérifier ce point, mais de tels calculs dépassent le cadre de notre étude.

3.2.2 Excès de volume et énergies des joints de macle

L'introduction d'un joint de macle dans un cristal initialement parfait peut changer son volume si la taille du cristal peut se relaxer librement. L'excès de volume est défini comme étant cette variation de volume par unité de surface du joint de macle [95, 96]. Il représente la contraction ou l'expansion du système suivant la normale au joint de macle. Dans cette étude, il sera appelé δ_{CTB} et δ_{ITB} respectivement pour le CTB et pour l'ITB. Pour déterminer l'excès de volume, nous considérons deux systèmes, un système avec le joint de macle et des surfaces libres et un système de référence avec seulement les surfaces libres (voir figure 3.6). L'excès de

volume est calculé avec la formule :

$$\delta_{TB} = \frac{L_{pf} - L_{p0}}{2} \tag{3.1}$$

avec L_{p0} la taille selon p du système de référence après relaxation et L_{pf} la taille selon p du système contenant le joint de macle après relaxation, p étant la direction normale au joint de macle ($p = x$ pour le CTB et $p = z$ pour l'ITB). La différence de volume obtenue est divisée par 2 pour avoir l'excès de volume par grain (le système étant composé de deux grains), et elle se réduit à une différence de longueur puisqu'elle est normalisée par la surface du joint de macle. Les valeurs obtenues pour les différents potentiels et en DFT pour le CTB et l'ITB sont données dans la table 3.1.

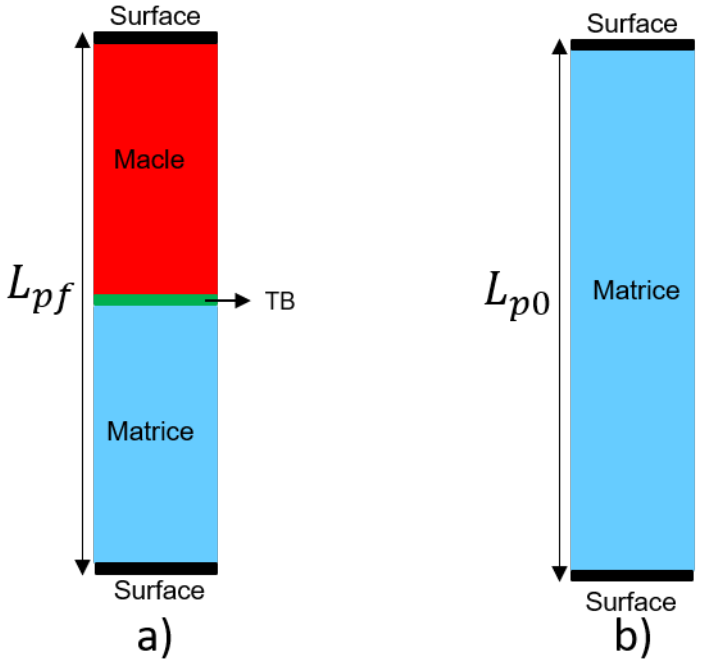


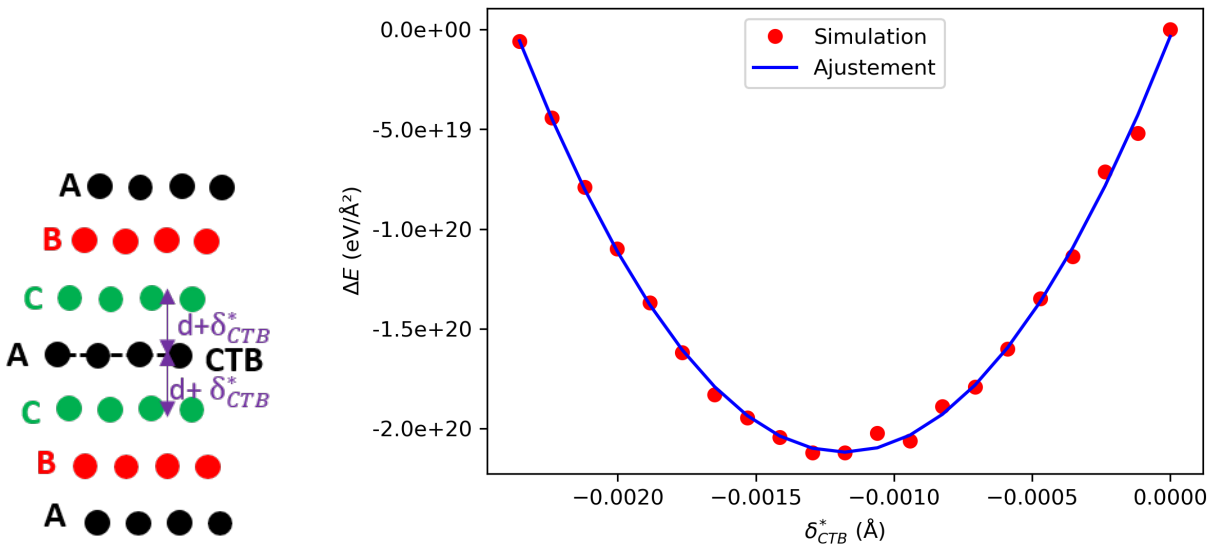
FIGURE 3.6 – a) Cristal avec un joint de macle et des surfaces libres suivant la direction normale au joint de macle. b) Cristal parfait avec des surfaces libres.

Nous avons également utilisé une autre méthode pour déterminer l'excès de volume pour le CTB. Nous avons considéré un cristal avec deux joints de macle et des conditions aux limites périodiques suivant toutes les directions, sans relaxation de la boîte et nous avons introduit un excès de volume variable δ^*_{CTB} autour des deux joints de macle (voir figure 3.7.a). Nous avons augmenté la taille de la boîte de $4\delta^*_{CTB}$ suivant la normale au joint de macle x, c'est-à-dire que la taille de boîte devient $L_x + 4\delta^*_{CTB}$ (L_x étant la taille initiale de la boîte). Nous avons ensuite

calculé ΔE pour différentes valeurs de δ^*_{CTB} à partir de l'équation (3.2).

$$\Delta E = E(\delta^*_{CTB}) - E(\delta^*_{CTB} = 0) \tag{3.2}$$

où $E(\delta^*_{CTB})$ représente l'énergie du joint de macle par unité de surface pour différentes valeurs de δ^*_{CTB}. La figure 3.7.b représente ΔE en fonction de δ^*_{CTB} pour le potentiel de Foiles. Cette courbe a été ajustée avec la fonction $f(x) = ax^2+bx+c$ ($a = 0{,}015\ eV/\text{Å}^4$, $b = 3{,}5\times10^{-5}\ eV/\text{Å}^3$, $c = -3{,}48 \times 10^{-10}\ eV/\text{Å}^2$). Le minimum de cette courbe est $\delta_{CTB} = \dfrac{-b}{2a} = -1{,}180 \times 10^{-3}$ Å $\simeq -1{,}2 \times 10^{-3}$ Å. Ce résultat est en excellent accord avec la valeur de δ_{CTB} obtenue pour le potentiel de Foiles avec la première méthode (voir tableau 3.1).



a) b)

FIGURE 3.7 – a) Introduction de l'excès de volume δ^*_{CTB} (d=distance interréticulaire pour un cristal parfait). b) Variation d'énergie en fonction de l'excès de volume δ^*_{CTB} pour le potentiel de Foiles. La courbe en bleu représente l'ajustement avec la fonction $f(x) = ax^2 + bx + c$ ($a = 0{,}015\ eV/\text{Å}^4$, $b = 3{,}5 \times 10^{-5}\ eV/\text{Å}^3$, $c = -3{,}48 \times 10^{-10}\ eV/\text{Å}^2$).

L'énergie du joint de macle γ_{TB} est donnée par :

$$\gamma_{TB} = \frac{E_{tot} - E_0}{S} \tag{3.3}$$

avec E_{tot} l'énergie du cristal avec le joint de macle, E_0 l'énergie du système de référence et S la surface du joint de macle. Pour tous les potentiels et les calculs DFT, les valeurs de l'excès de volume et de l'énergie pour le CTB et l'ITB sont données dans le tableau 3.1. Nous avons

vérifié que les distances entre les joints de macle et les surfaces étaient suffisamment grandes pour négliger les interactions entre les surfaces et le joint de macle. Pour ce faire, nous avons fait varier la distance entre le joint de macle et les deux surfaces afin d'étudier l'interaction TB-surfaces. La courbe donnant l'énergie d'interaction en fonction de la distance TB-surfaces nous a permis de déterminer la distance où l'interaction est négligeable (voir figure 3.8 obtenue par exemple pour le CTB avec le potentiel de Foiles). Nous avons ensuite choisi une distance TB-surface pour laquelle l'interaction est négligeable, pour calculer l'énergie du joint de macle isolé. Pour le CTB, la distance choisie est de 108 plans soit 253 Å (voir figure 3.8 ligne noire verticale en pointillé). Pour l'ITB, la distance choisie est de 108 plans soit 89 Å. Nous avons testé que l'influence de la taille du système est faible sur l'excès de volume calculé : par exemple, pour le CTB, les valeurs des excès de volume déterminées avec le potentiel de Foiles sont $-1{,}179 \times 10^{-3}$ et $-1{,}181 \times 10^{-3}$ Å respectivement pour 108 et 432 plans atomiques suivant la direction [111].

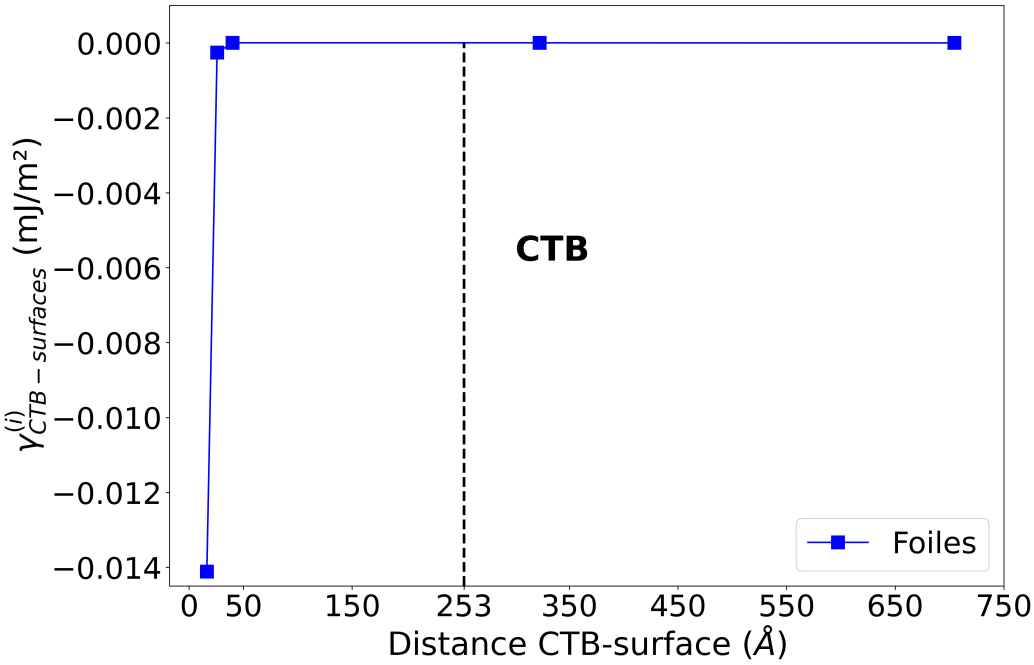


FIGURE 3.8 – Potentiel de Foiles : Énergie d'interaction entre un joint de macle (CTB) et deux surfaces en fonction de la distance entre le joint de macle et la surface. La ligne en pointillée met en évidence la distance (253 Å) entre le CTB et les surfaces retenue dans cette étude.

On peut noter que les valeurs de l'excès de volume et de l'énergie dépendent fortement du potentiel. De façon générale, en valeur absolue l'excès de volume de l'ITB est supérieur à l'excès de volume du CTB comme remarqué dans les valeurs expérimentales données dans le chapitre 1

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes	GGA	LDA
δ_{CTB} (Å)	$-1{,}2\,10^{-3}$	$-2{,}0\,10^{-3}$	$5{,}8\,10^{-3}$	$2{,}9\,10^{-3}$	$6{,}1\,10^{-3}$	$7{,}3\,10^{-3}$
δ_{ITB} (Å)	0,020	−0,002	0,180	0,060	0,061	0,039
γ_{CTB} (mJ/m^2)	2,4	21,3	17,3	20,2	15,3	14,0
γ_{ITB} (mJ/m^2)	386,9	371,1	580,8	438,3	223,8	320,4

TABLE 3.1 – Excès de volume δ_{TB} et énergie γ_{TB} du CTB et de l'ITB pour les potentiels interatomiques et la DFT.

page 37, excepté pour le potentiel de Grochola, pour lequel l'excès de volume est le même pour le CTB et pour l'ITB. De façon générale également, l'énergie de l'ITB est bien plus grande que celle du CTB. L'excès de volume du CTB est négatif pour les potentiels de Foiles et Grochola, et positif pour les potentiels d'Ackland, Baskes et les calculs DFT. Pour l'ITB, l'excès de volume est négatif pour le potentiel de Grochola et positif dans tous les autres cas. Nous observons que le signe de l'excès de volume obtenu avec les potentiels d'Ackland et Baskes est le même que celui obtenu avec les calculs DFT pour le CTB et l'ITB, tandis que pour le potentiel de Foiles c'est uniquement l'excès de volume de l'ITB qui a le même signe que celui des calculs DFT. Le potentiel de Grochola donne des excès de volume pour le CTB et l'ITB avec des signes opposés à ceux obtenus à partir des calculs DFT. En ce qui concerne les comparaisons avec la DFT, il est important de rappeler que pour l'ITB, les structures relaxées sont significativement différentes, puisque la phase 9R ne se forme pas lors des calculs DFT. Pour l'ITB, on ne s'attend donc pas à ce que le signe ou l'amplitude de l'excès de volume, de même que la valeur de l'énergie obtenus avec les potentiels semi-empiriques soient comparables avec ceux obtenus en DFT. Pour le CTB en revanche, la comparaison est pertinente et pourrait orienter le choix d'un potentiel semi-empirique pour les simulations ultérieures. Parmi les différents potentiels, celui de Grochola donne le plus petit δ_{CTB} mais le plus grand γ_{CTB}, ce qui n'était pas attendu. En effet, une corrélation approximative entre l'excès de volume et l'énergie du joint de grain associée est établie dans la littérature comme mentionné dans le chapitre 1 [14, 72]. Contrairement au cas du CTB, nos simulations avec quatre potentiels interatomiques montrent clairement une augmentation de l'énergie de l'ITB γ_{ITB} avec l'excès de volume δ_{ITB}.

3.3 La phase 9R dans l'ITB Σ3{112} relaxé

3.3.1 Épaisseur de la phase 9R

L'épaisseur de la phase 9R obtenue avec la statique moléculaire a été déterminée en utilisant deux méthodes : la méthode dite angulaire, qui est également accessible expérimentalement, et la méthode du disregistry, qui est uniquement accessible par les simulations numériques.

La méthode angulaire est basée sur les rotations des plans atomiques dans la phase 9R. Nous avons tout d'abord déterminé l'angle θ indiqué sur la figure 3.4.a le long de la direction z. On trace alors les courbes $\theta = f(z)$ (z est est la coordonnée selon la normale à l'ITB) pour les trois plans (111) distincts de la phase 9R (empilement HHC). Les résultats sont montrés sur la figure 3.9 pour les quatre potentiels. Le premier plan (en rouge) est un plan dans un environnement CFC, tandis que le second (en bleu) et le troisième (en vert) sont des plans dans un environnement hexagonal (voir figure 3.4.a).

Un seuil pour déterminer l'épaisseur de la phase 9R est choisi tel que la phase 9R corresponde à une désorientation $\alpha > 3°$, ou $\theta < 87°$. L'épaisseur de la phase 9R est obtenue en utilisant la moyenne des valeurs extrêmes issues des trois courbes correspondant aux trois plans (111) (voir l'encart de la figure 3.9.a). Les résultats obtenus pour les quatre potentiels sont donnés dans la table 3.2. L'incertitude sur l'épaisseur est déterminée par la moyenne de l'écart absolu sur les valeurs extrêmes, délimitées par les lignes verticales en pointillé sur la figure 3.9.a. La valeur de l'incertitude est de 0,6 Å. En plus de l'épaisseur de la phase 9R, cette méthode nous permet de quantifier la rotation des plans (111) à travers l'ITB. Nous avons ainsi déterminé l'angle maximal de la désorientation α_m (moyenne sur les trois plans), dont les valeurs sont données dans le tableau 3.2. Les valeurs des angles obtenues avec les différents potentiels sont différents de la valeur théorique (13,26°), le potentiel de Grochola donnant la valeur (12,05°) la plus proche de l'angle théorique.

La méthode angulaire peut être utilisée expérimentalement pour déterminer l'épaisseur de la phase 9R sur des images HRTEM [13]. Cependant, les résultats numériques dépendent fortement du choix du seuil et peuvent être biaisés par l'influence des cœurs des dislocations présents aux interfaces des phases 9R et CFC. Nous avons donc utilisé une autre méthode, plus précise qui est basée sur la présence des dislocations partielles.

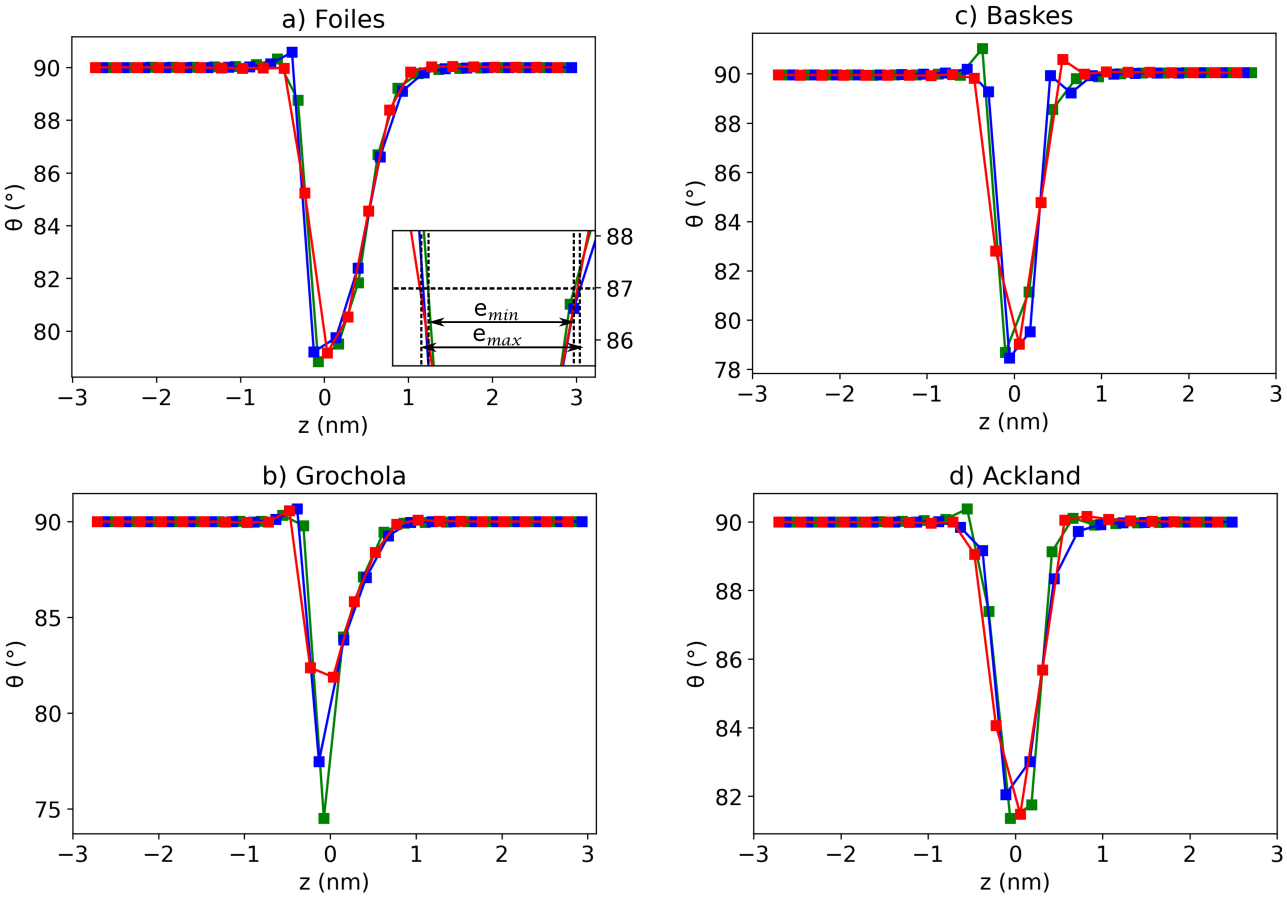


FIGURE 3.9 – a), b), c) et d) Profil de variation de l'angle θ à travers l'ITB pour les quatre potentiels et les trois plans (111) de la séquence HHC indiqués par les lignes verte, bleue et rouge dans la figure 3.4.a. Sur la figure a) l'encart montre les valeurs extrêmes de l'épaisseur.

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes
e_{9R} (disregistry, avec δA) (Å)	7,7	5,2	3,1	3,6
e_{9R} (disregistry, avec δB) (Å)	6,9	6,0	3,9	4,4
e_{9R} (angle) (Å)	9,9	7,2	7,0	6,9
α_m	10,92°	12,05°	8,40°	11,30°

TABLE 3.2 – Épaisseur de la phase 9R obtenue avec les méthodes du disregistry et angulaire, et angle maximum de la désorientation α_m obtenu avec la méthode angulaire pour les quatre potentiels interatomiques. Pour la méthode du disregistry, on a choisi soit la dislocation δA, soit la dislocation δB pour déterminer la position des deux interfaces 9R-CFC.

Puisque la phase 9R est délimitée par des dislocations mixtes d'un coté et des dislocations coin de l'autre côté, nous avons considéré la méthode du disregistry qui permet de déterminer avec précision les positions de ces différentes dislocations. Le disregistry est l'évolution après le glissement d'une dislocation, des positions relatives projetées dans le plan de glissement d'une paire d'atomes situés de part et d'autre du plan de glissement [79, 145]. Le disregistry est calculé dans les plans de glissement (111) des dislocations δA, δB et δC, pour les paires d'atomes qui sont les plus proches voisins de chaque côté du plan de glissement considéré, à partir de l'équation (3.4) :

$$\overrightarrow{d_{ij}} = (R\overrightarrow{r_{ij}^{c}} - \overrightarrow{r_{ij}^{r}}) - ((R\overrightarrow{r_{ij}^{c}} - \overrightarrow{r_{ij}^{r}}).\overrightarrow{N})\overrightarrow{N} \tag{3.4}$$

avec $\overrightarrow{r_{ij}^{r}}$ qui représente la position relative de l'atome j par rapport à l'atome i dans le système de référence et $\overrightarrow{r_{ij}^{c}}$ la position relative de l'atome j par rapport à l'atome i dans le système cisaillé. $\overrightarrow{N}$ est la normale au plan de cisaillement (dans cette étude $\overrightarrow{N}$ est suivant la direction [111]) et $\overrightarrow{d_{ij}}$ est le disregistry de la paire d'atome ij. R est la matrice associée à la rotation des plans (111) dans la phase 9R (l'axe de rotation est ici $y = [1\bar{1}0]$) donnée par l'équation (3.5). Cette matrice de rotation est utilisée pour prendre en compte la rotation des plans dans le calcul du disregistry. α est calculée à partir de la méthode dite angulaire. Les valeurs de α présentées dans la table 3.2 ont été utilisées.

$$\begin{bmatrix} \cos(\alpha) & 0 & \sin(\alpha) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\alpha) & 0 & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \tag{3.5}$$

Le disregistry se décompose en composantes "coin" (suivant z) et "vis" (suivant y), appelées par exemple DA_z, DA_y pour la dislocation δA. Sur les figures 3.10 et 3.11, la composante coin (respectivement vis) du disregistry est adimensionnée avec la norme de la composante coin (respectivement vis) des vecteurs de Burgers des dislocations partielles mixtes. Les composantes "coin" et "vis" des dislocations δA, δB et δC sont données par les relations :

$\overrightarrow{\delta A_c} = \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}2]$ et $\overrightarrow{\delta A_v} = \frac{1}{4}[1\bar{1}0]$

$\overrightarrow{\delta B_c} = \frac{1}{12}[\bar{1}\bar{1}2]$ et $\overrightarrow{\delta B_v} = \frac{-1}{4}[1\bar{1}0]$

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes
a	0,992	1,009	1,001	1,019
b	−0,660	−0,672	−0,643	−0,666
c	5,673	5,621	10,546	6,355
d	0,770	0,500	−0,226	−0,535

TABLE 3.3 – Paramètres d'ajustement de la fonction arctangente pour les quatre potentiels. a et b sont sans unités, c et d ont pour unités respectives nm^{-1} et nm.

$$\overrightarrow{\delta C_c} = \frac{1}{6}[11\bar{2}] \text{ et } \overrightarrow{\delta C_v} = \overrightarrow{0}$$

avec c = coin et v = vis. Les relations d'adimensionnement sont donc :

$$\frac{\|\delta A_c\|}{\|\delta A_c\|} = 1 \text{ et } \frac{\|\delta A_v\|}{\|\delta A_v\|} = 1 \; ; \frac{\|\delta B_c\|}{\|\delta A_c\|} = 1 \text{ et } \frac{\|\delta B_v\|}{\|\delta A_v\|} = 1 \; ; \frac{\|\delta C_c\|}{\|\delta A_c\|} = 2$$

L'épaisseur e_{9R} de la phase 9R a été déterminée en utilisant la composante coin DC_z du disregistry dans le plan de glissement de la dislocation δC (qui est la dislocation purement coin), et la composante vis du disregistry DA_y dans le plan de glissement de la dislocation mixte δA (voir figure 3.11). Deux limites sont utilisées, comme montré sur les figures 3.11.a et 3.11.b : la première limite est à la position du dernier point avec la valeur du disregistry adimensionné de 1 pour DA_y ; la seconde limite est la position du cœur de la dislocation δC, qui est déterminée comme le point d'inflexion de la fonction arctangente ($f(z) = a + b \times \arctan[c \times (z - d)]$) utilisée pour ajuster DC_z (courbe rouge sur les figures 3.10 et 3.11.b). Les valeurs des paramètres a, b, c et d pour les quatre potentiels sont données dans le tableau 3.3. Étant donné que les dislocations δC glissent pour former la phase 9R, les cœurs de ces dislocations ont pu être localisés avec l'algorithme DXA (Dislocation Extraction Algorithm) de OVITO (figure 3.11.c, points bleus) ; leurs positions sont en excellent accord avec l'analyse du disregistry. L'épaisseur de la phase 9R obtenue pour les quatre potentiels avec cette procédure est donnée dans le tableau 3.2. On observe que cette épaisseur est comprise entre 7,7 Å, qui est la valeur maximale obtenue avec le potentiel de Foiles, et 3,1, Å qui est la valeur minimale obtenue avec le potentiel d'Ackland.

Nous avons ici considéré que la phase 9R est délimitée par les dislocations coin δC et les dislocations mixtes δA. Ceci conduit par exemple à une épaisseur de 7,7 Å pour le potentiel de Foiles. Si nous avions choisi les dislocations mixtes δB, nous aurions trouvé 6,9 Å. Cependant, ce choix de différents critères ne change pas l'ordre des potentiels en ce qui concerne l'épaisseur (voir table 3.2). Cet ordre ne change presque pas non plus lorsque nous considérons la méthode

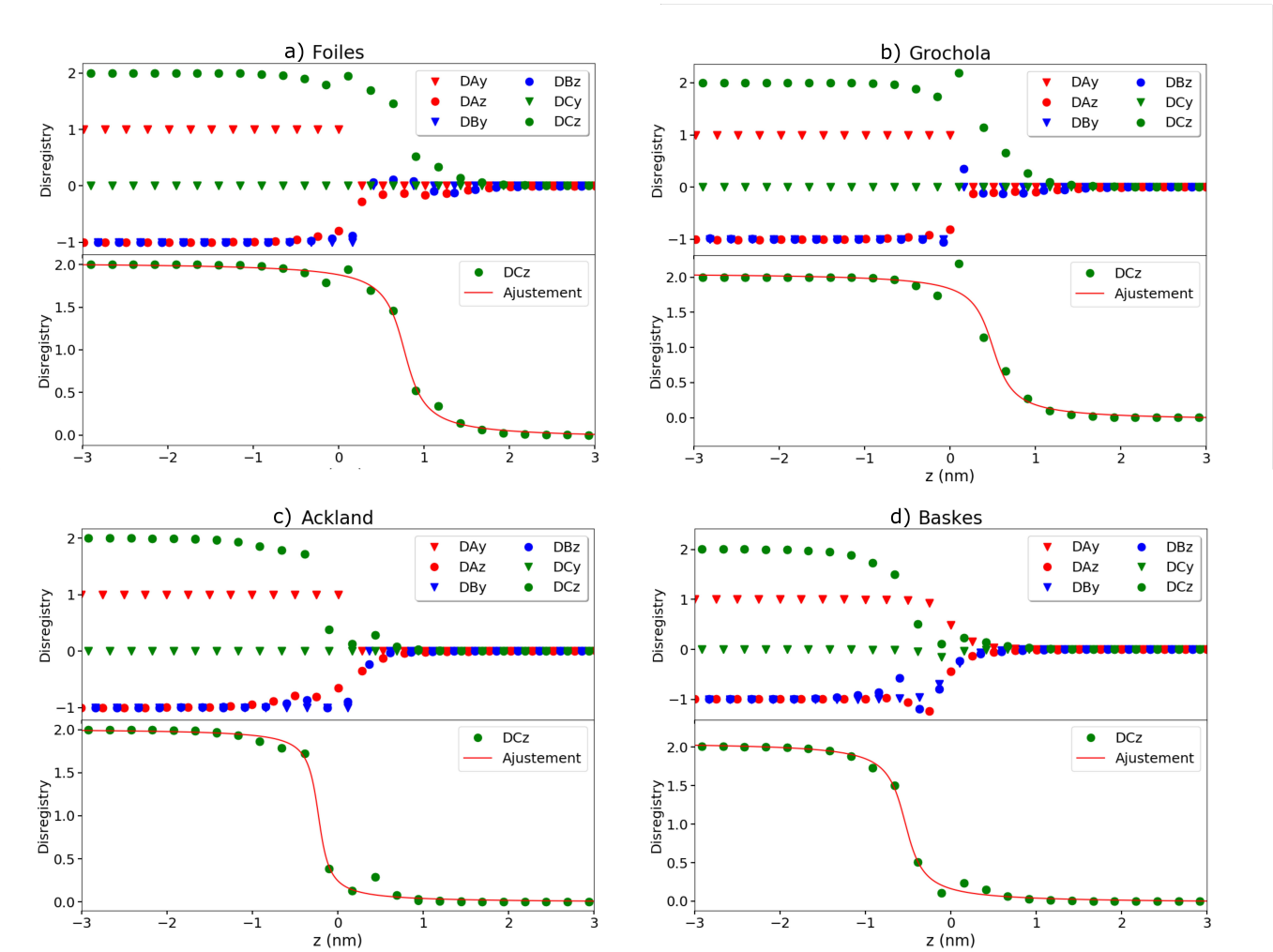


FIGURE 3.10 – Courbes des disregistry DA, DB et DC tracées en fonction de la position le long de la normale à l'ITB (z) . Les indices y et z correspondent respectivement aux composantes vis et coin. Les composantes coin ont été adimensionnées avec la composante coin des dislocations mixtes et les composantes vis ont été adimensionnées avec la composante vis des dislocations mixtes. Les composantes du disregistry dû au passage de la dislocation purement coin δC sont tracées en vert. Les composantes des disregistry dus au passage des dislocations mixtes δA et δB sont tracées respectivement en rouge et en bleu. La courbe rouge en trait continu représente l'ajustement par une fonction arctangente ($f(z)$, voir texte). Les composantes suivant z sont coin, celles suivant y sont vis et celles suivant x sont toutes nulles (car le cisaillement a lieu uniquement dans le plan (yz)). a) Potentiel de Foiles, b) potentiel de Grochola, c) potentiel d'Ackland, d) potentiel de Baskes.

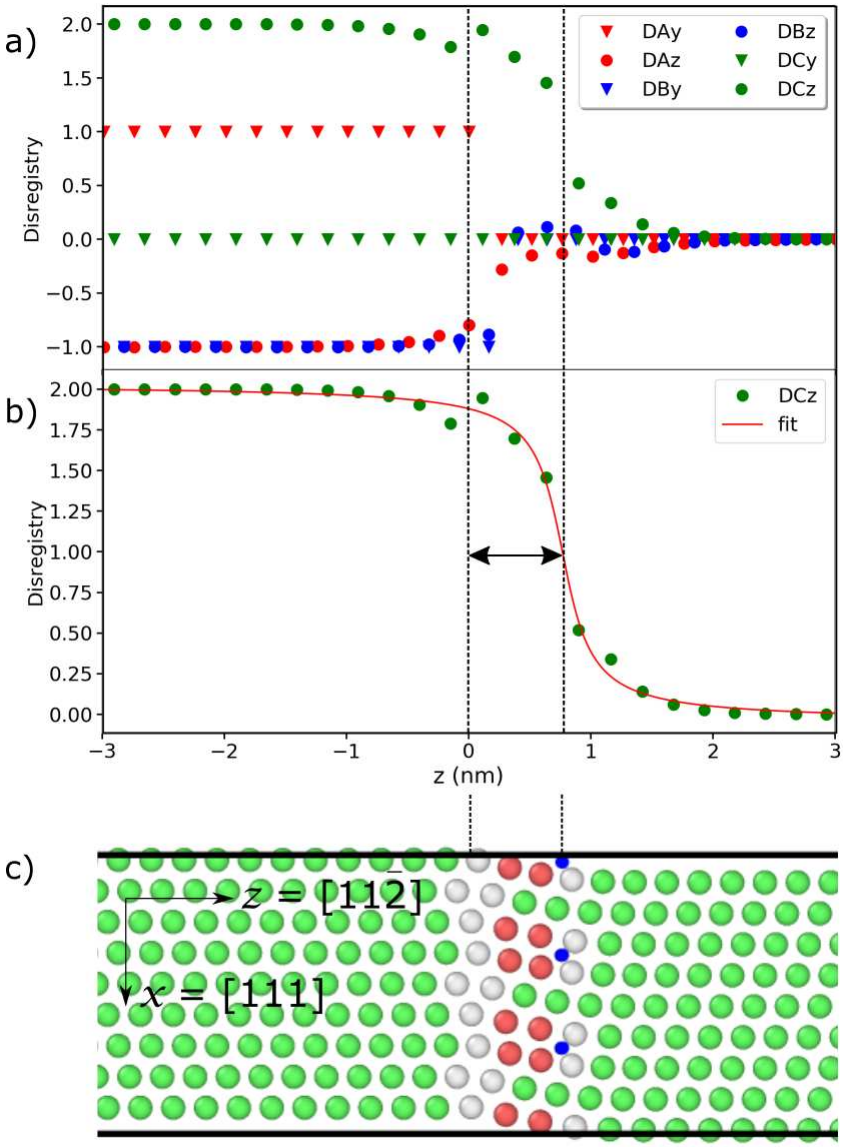


FIGURE 3.11 – Analyse du disregistry pour le potentiel de Foiles : a) Disregistry adimensionné en fonction de la position z dans les plans de glissement (111) des dislocations δA, δB et δC. Les indices y et z correspondent respectivement aux composantes vis et coin. b) Courbe de DC_z avec son ajustement par une fonction arctangente. c) Structure atomique de l'ITB relaxé avec les atomes coloriés suivant leur paramètre CNA (même code de couleur que celui de la figure 3.4) et localisation des cœurs de dislocations (points bleus) en utilisant le DXA (Dislocation Extraction Algorithm) dans OVITO.

des angles, avec la plus grande largeur obtenue pour le potentiel de Foiles, puis le potentiel de Grochola, et des largeurs comparables pour les potentiels d'Ackland et de Baskes (voir table 3.2).

3.3.2 Energie de formation de la phase 9R

Les simulations classiques de statique moléculaire donnent les énergies de cohésion $E_{coh,c}$ et $E_{coh,R}$ respectivement des phases CFC et 9R qui sont présentées dans les tables 2.1 et 2.2 du chapitre 2. La différence entre ces deux termes est l'énergie de formation E_{form} de la phase 9R donnée par l'équation :

$$E_{form} = E_{coh,R} - E_{coh,c} \tag{3.6}$$

L'énergie de formation E_{form} a aussi été déterminée à partir des calculs DFT en prenant la différence entre les énergies par atome des massifs des phases CFC et 9R (table 3.4).

Cette énergie de formation peut également être appréhendée avec le modèle suivant. Considérons une boîte avec neuf plans (111) de la phase 9R (comme sur la figure 2.6.a du chapitre 2). L'énergie de ce système peut être décrite de deux façons : premièrement, elle peut être calculée par la formule

$$E_1 = NE_{coh,R} \tag{3.7}$$

avec N le nombre d'atomes dans la boîte. Deuxièmement, ce système peut être défini comme une phase CFC avec un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans ; l'énergie du système est alors donnée par la formule

$$E_2 = NE_{coh,c} + 3S\gamma_{ISF} + S\gamma_{int-ISF} \tag{3.8}$$

où S est la surface des plans (111) dans la boîte considérée et $\gamma_{int-ISF}$ est l'énergie d'interaction par unité d'aire entre les défauts d'empilement intrinsèques. En se basant sur la première description, le volume de cette boîte est, $V_1 = Nv_{9R}$ avec v_{9R} le volume atomique dans la phase 9R donné par

$$v_{9R} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_{0R}^2 c_{0R}}{9} \tag{3.9}$$

Selon la deuxième description, le même volume est $V_2 = Sh$, avec h la hauteur de la boîte de simulation donnée par

$$h = 3\sqrt{3}a_{0c} + 12\delta_{CTB} \tag{3.10}$$

(nous utilisons le fait qu'un défaut d'empilement intrinsèque peut être décrit par deux CTBs sur des plans adjacents, et que chaque CTB introduit un excès de volume $2\delta_{CTB}$). Considérant que $E_1 = E_2$ et $V_1 = V_2$, le modèle conduit à une estimation de l'énergie de formation de la phase 9R :

$$E_{form}^{(mod)} = \left(\frac{v_{9R}}{\sqrt{3}a_{0c} + 4\delta_{CTB}}\right)\left(\gamma_{ISF} + \frac{\gamma_{int-ISF}}{3}\right) \tag{3.11}$$

La table 3.4 présente la comparaison entre les résultats obtenus en utilisant le modèle lorsque $\gamma_{int-ISF}$ est négligée et les résultats donnés par les simulations. Nous observons que le modèle donne des valeurs du même ordre de grandeur que les simulations, la différence provenant de l'énergie d'interaction entre les défauts d'empilement intrinsèques. Ces valeurs suggèrent que l'énergie d'interaction entre défauts d'empilement intrinsèques est comparativement plus grande pour le potentiel de Baskes, pour lequel la différence entre E_{form} obtenue à partir des simulations et $E_{form}^{(mod)}$ obtenue à partir du modèle est la plus grande. Pour les potentiels de Foiles et Grochola, l'énergie d'interaction entre les défauts d'empilement intrinsèques est très faible car il n'y a pas de différence entre les énergies de formation données par les simulations atomistiques et celles données par le modèle. En se basant sur notre modèle, l'énergie d'interaction entre défauts d'empilement intrinsèques n'est pas négligeable pour les potentiels d'Ackland et de Baskes, et pour les calculs DFT. Nous notons que ceci est en bonne corrélation avec la description du défaut d'empilement intrinsèque comme étant deux CTBs sur des plans plans adjacents : alors que γ_{ISF} est très proche de $2\gamma_{CTB}$ pour les potentiels de Foiles et Grochola (voir la table 2.1 du chapitre 2 page 45 et la table 3.1), la différence pour les potentiels d'Ackland et Baskes et pour les calculs DFT indiquent une grande énergie d'interaction entre les CTBs. Ceci explique pourquoi il n'y a pas de relation linéaire ou même monotone entre l'énergie de formation de la phase 9R et l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque.

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes	GGA	LDA
E_{form} (eV/atom)	$7{,}1\,10^{-4}$	$6{,}4\,10^{-3}$	$4{,}1\,10^{-3}$	$5{,}9\,10^{-3}$	$3{,}3\,10^{-3}$	$3{,}1\,10^{-3}$
$E_{form}^{(mod)}$ (eV/atom)	$7{,}1\,10^{-4}$	$6{,}4\,10^{-3}$	$4{,}8\,10^{-3}$	$8{,}4\,10^{-3}$	$4{,}3\,10^{-3}$	$4{,}0\,10^{-3}$

TABLE 3.4 – Comparaison entre l'énergie de formation de la phase 9R, $E_{form} = E_{coh,R} - E_{coh,c}$, avec $E_{coh,R}$ et $E_{coh,c}$ obtenues à partir des simulations (tables 2.1 et 2.2 chapitre 2) et $E_{form}^{(mod)}$ obtenue à partir du modèle (equation (3.11)).

3.3.3 Paramètre de maille et énergie élastique générée par la phase 9R

La description de la phase 9R comme étant une phase CFC avec un défaut d'empilement intrinsèque tous les trois plans, et celle d'un défaut d'empilement intrinsèque comme deux CTBs sur deux plans consécutifs, permettent une estimation du paramètre de maille de la phase 9R. En effet, dans l'empilement ABCBCACAB de la phase 9R, la valeur attendue du paramètre de maille c_{0R} (distance suivant la direction[3] $[111]_{9R}$ pour neuf plans dans la phase 9R, voir figure 2.6.a du chapitre 2) est

$$c_{0R}^{(mod)} = c_{0c} + 12\delta_{CTB} \tag{3.12}$$

où $c_{0c} = 3\sqrt{3}a_{0c}$ est la même distance dans la phase CFC. Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.5 et comparées aux résultats donnés par les simulations. Ce modèle implique que lorsque $\delta_{CTB} > 0$, $c_{0c} < c_{0R}$, ce que l'on retrouve bien pour les potentiels d'Ackland et de Baskes et pour les calculs DFT, et que lorsque $\delta_{CTB} < 0$, $c_{0c} > c_{0R}$, ce qui est bien le cas pour les potentiels de Foiles et Grochola. Cette différence des paramètres de maille entre les deux phases pourrait être à l'origine de la déformation de la phase 9R.

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes	GGA	LDA
c_{0R} (Å)	21,18	21,12	21,49	21,24	22,00	21,37
$c_{0R}^{(mod)}$ (Å)	21,19	21,13	21,26	21,18	21,74	21,20
c_{0c} (Å)	21,20	21,15	21,19	21,15	21,67	21,11
ε_{xx} (%)	−2,56	−2,55	−4,06	−3,11	−4,13	−3,85
ε_{yy} (%)	$3{,}5\,10^{-2}$	$1{,}6\,10^{-4}$	$-5{,}1\,10^{-1}$	$-6{,}7\,10^{-2}$	$5{,}7\,10^{-1}$	$5{,}2\,10^{-1}$

TABLE 3.5 – Paramètre de maille suivant la direction [111] dans la phase 9R obtenu à partir des simulations (chapitre 2 page 59, table 2.2) et à partir de l'équation (3.12) ($c_{0R}^{(mod)}$), et le même paramètre obtenu à partir des simulations dans la phase CFC (c_{0c}). Déformations ε_{xx} (equation (3.13)) et ε_{yy} (voir le texte pour plus de détails).

3. Nous rappelons que $[111]_{9R}$ correspond à la direction $[0001]_h$ du massif de la phase hexagonal, voir chapitre 2 page 57.

Cependant, la différence des paramètres de maille entre les deux phases n'est pas la raison principale de la déformation de la phase 9R. En effet, lorsque la phase 9R est formée suite à la relaxation de l'ITB, le glissement des dislocations qui séparent la phase CFC et la phase 9R induit une rotation, et la phase 9R est déformée pour assurer la cohérence entre ses plans (111) et les plans (111) de la phase CFC, comme montré sur la figure 3.12.a. Afin d'estimer la déformation de la phase 9R (en raison de la grande différence entre les volumes occupés par les deux phases), on suppose que la phase CFC est relaxée alors que la phase 9R doit accommoder le désaccord paramétrique indiqué sur la figure 3.12.b. La déformation ε_{xx} de la phase 9R est donc déterminée par

$$\varepsilon_{xx} = \frac{c_{0c}cos(\alpha) - c_{0R}}{c_{0R}} \tag{3.13}$$

Pour simplifier les calculs, nous avons pris $\alpha = 13{,}26°$ qui est l'angle de rotation théorique. On constate que la phase 9R est fortement contractée suivant la direction $x//[111]$ (voir les valeurs de ε_{xx} dans la table 3.5). Il n'y a pas de relaxation de la boîte de simulation suivant la direction $y//[1\bar{1}0]$, la phase 9R est donc forcée d'avoir le même paramètre de maille que celui de la phase CFC suivant la direction y. La déformation qui en découle ε_{yy} a également été déterminée, mais sa valeur est très faible devant ε_{xx} (voir table 3.5). Pa ailleurs, les conditions aux limites étant des surfaces libres suivant la normale à l'ITB (direction z), les composantes de la contrainte impliquant la coordonnée z disparaissent et ne contribuent donc pas à l'énergie élastique stockée dans la phase 9R.

Étant donné que les coefficients d'élasticité et les paramètres de maille de la phase 9R ont été calculés (table 2.2 du chapitre 2), et que l'épaisseur de la phase 9R provenant de la relaxation de l'ITB a été déterminée, nous pouvons estimer l'énergie élastique par unité de surface de l'ITB γ_{elas} pour les quatre potentiels. Négligeant ε_{xy} et supposant que la déformation est homogène, nous obtenons

$$\gamma_{elas} = \frac{e_{9R}}{2} C_{ijkl}\varepsilon_{ij}\varepsilon_{kl} \tag{3.14}$$

avec ij et kl étant soit xx, soit yy. Après un changement de système de coordonnées pour exprimer les coefficients d'élasticité de la phase 9R dans la base x, y, z, et en utilisant l'épaisseur de la phase 9R obtenue avec la méthode du disregistry, cette énergie élastique est déterminée. Les résultats sont donnés dans la table 3.6. Les valeurs varient entre 22 mJ/m^2 (potentiels de

Grochola et Baskes) et 43 mJ/m^2 (potentiel d'Ackland).

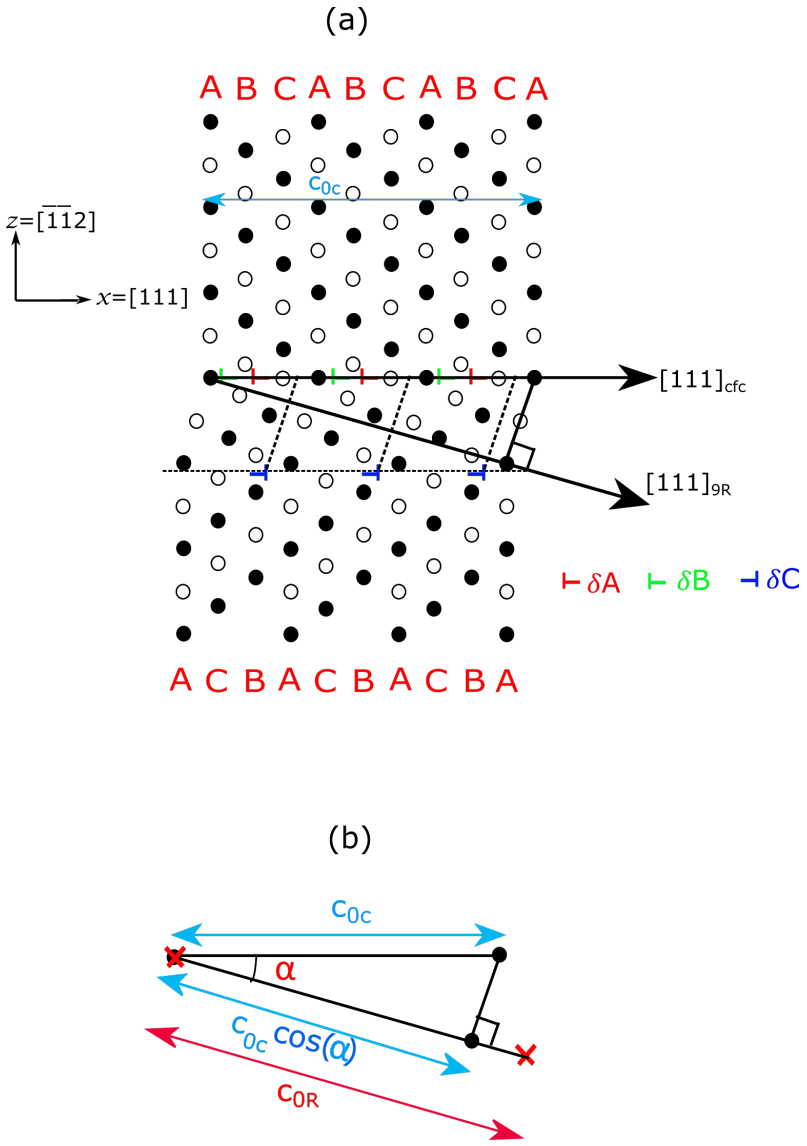


FIGURE 3.12 – (a) Directions [111] dans la phase CFC et dans la phase 9R suite à la relaxation de l'ITB. L'angle entre $[111]_{cfc}$ et $[111]_{9R}$ est α. (b) Le désaccord paramétrique entre les phases CFC et 9R est la différence de longueur entre les deux flèches inclinées.

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes
γ_{form} (mJ/m^2)	5,2	31,7	12,0	20,1
$\gamma_{form}/\gamma_{ITB}$ (%)	1,3	8,5	2,1	4,6
γ_{elas} (mJ/m^2)	28	22	43	22
$\gamma_{elas}/\gamma_{ITB}$ (%)	7	6	7	5

TABLE 3.6 – Énergie de formation en mJ/m^2 et ratio entre l'énergie de formation de la phase 9R et l'énergie de l'ITB (dont la valeur γ_{ITB} pour chaque potentiel est donnée dans la table 3.1 page 72) ; énergie élastique en mJ/m^2 (equation (3.14)) et ratio entre l'énergie élastique dans la phase 9R et l'énergie de l'ITB. Pour les calculs, on a utilisé l'épaisseur e_{9R} donnée par la méthode du disregistry en utilisant la dislocation δA (première ligne de la table 3.2 page 74).

3.3.4 Contributions à l'énergie de l'ITB et paramètres déterminant l'épaisseur de la phase 9R

Nous avons estimé dans les sous-sections précédentes les énergies de formation et élastique de la phase 9R. Ces énergies contribuent à l'énergie de l'ITB relaxé qui contient également des énergies d'interfaces CFC-9R et une énergie d'interaction γ_{int} entre les deux interfaces. Comme les deux interfaces diffèrent (avec les dislocations δA et δB d'un coté, et les dislocations δC de l'autre coté), on doit considérer deux énergies d'interfaces distinctes, γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC}. L'énergie de l'ITB peut donc se décomposer de la façon suivante :

$$\gamma_{ITB} = \gamma_{form} + \gamma_{elas} + \gamma_{CFC-9R} + \gamma_{9R-CFC} + \gamma_{int} \tag{3.15}$$

Notons que toutes ces quantités ont la dimension d'une énergie par unité de surface. En particulier, γ_{form} est obtenue avec :

$$\gamma_{form} = \frac{E_{form} \times e_{9R}}{v_{9R}} \tag{3.16}$$

En utilisant l'épaisseur de la phase 9R déterminée avec les simulations après la relaxation de l'ITB (table 3.2, méthode du disregistry), l'énergie de formation et l'énergie élastique de la phase 9R ont été calculées en mJ/m^2 pour trouver leurs contributions dans l'énergie de l'ITB. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.6. Nous trouvons que l'énergie de formation de la phase 9R a selon le potentiel, une contribution de 1 à 9 % dans la valeur de l'énergie de l'ITB. La contribution de l'énergie élastique varie de 5 à 8 % selon le potentiel. Donc, la contribution principale à l'énergie de l'ITB provient des énergies d'interfaces γ_{CFC-9R}, γ_{9R-CFC} et de l'énergie d'interaction γ_{int} entre les deux interfaces. Cette interaction entre les deux interfaces est nécessairement répulsive, sinon la phase 9R ne se formerait pas.

La condition pour l'expansion de la phase 9R est donnée par $\partial\gamma_{ITB}/\partial e_{9R} < 0$, ce qui conduit à :

$$-\frac{\partial\gamma_{int}}{\partial e_{9R}} > \frac{\gamma_{form}}{e_{9R}} + \frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}} \tag{3.17}$$

parce que γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC} ne dépendent pas de e_{9R}, s'agissant d'énergies d'interface. Dans l'inéquation (3.17), le premier membre correspond à une force d'interaction (par unité de surface) entre les deux interfaces CFC-9R et dépend de l'épaisseur e_{9R} de la phase 9R. γ_{elas} et

	Foiles	Grochola	Ackland	Baskes
γ_{form} (mJ/m^2)	4,7	36,7	15,2	24,8
$\gamma_{form}/\gamma_{ITB}$ (%)	1,2	9,9	2,6	5,6
γ_{elas} (mJ/m^2)	25	25	54	26
$\gamma_{elas}/\gamma_{ITB}$ (%)	6	7	9	6

TABLE 3.7 – La légende est la même que celle de la table 3.6, sauf que l'épaisseur a été calculée à partir du disregistry en utilisant la dislocation δB au lieu de δA (deuxième ligne de la table 3.2 page 74).

γ_{form} étant données respectivement par les équations (3.14) et (3.16), le second membre ne dépend pas de e_{9R} et représente la valeur minimum de la contrainte d'interaction répulsive pour étendre la phase 9R. Bien que la description complète de la dissociation de l'ITB nécessite la connaissance de γ_{int} en fonction de e_{9R}, le deuxième membre de l'inéquation (3.17) peut donner une bonne idée de la propension du métal à former la phase 9R à partir de la dissociation de l'ITB. $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ et $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ sont alors les deux principaux paramètres à discuter.

Nous avons indiqué dans la section 3.3.1 que la méthode du disregistry exige de choisir laquelle des dislocations δA ou δB sépare les phases 9R et CFC. La table 3.7 présente l'énergie de formation et l'énergie élastique ainsi que leurs rapports par rapport à l'énergie de l'ITB, lorsqu'on considère la dislocation δB (au lieu de δA) pour calculer l'épaisseur de la phase 9R à partir du disregistry. On observe que cette considération a une faible influence sur les résultats obtenus. Par exemple, pour le potentiel de Foiles, choisir δB au lieu de δA induit une variation de 12 % dans l'estimation de la largeur de la phase 9R (6,9 Å au lieu de 7,7 Å). Puisque les énergies de formation et élastique de la phase 9R dans l'ITB relaxé sont proportionnelles à sa largeur, une largeur de 6,9 Å conduit à $\gamma_{form} = 4{,}7$ mJ/m^2 et $\gamma_{elas} = 25$ mJ/m^2, ce qui induit un changement dans leur contribution à γ_{ITB} de moins de 2 %.

Nous sommes maintenant en mesure de discuter des largeurs de la phase 9R résultant de la relaxation de l'ITB obtenues avec les simulations atomistiques classiques. Ces largeurs sont significativement différentes lorsqu'elles sont estimées avec différents potentiels. Comme évoqué dans le chapitre 1 et en introduction de ce chapitre, on peut supposer que cette épaisseur dépend de certains paramètres caractéristiques du matériau (ou caractéristiques du potentiel dans le cas particulier des simulations numériques classiques), au premier rang desquels l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF}. Pour clarifier ce point, nous avons tracé sur la figure 3.13 non seulement l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF}, mais également l'énergie de

formation de la phase 9R $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ et l'énergie élastique $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ par unité de volume en fonction de l'épaisseur de la phase 9R obtenue par la méthode du disregistry pour les quatre potentiels interatomiques utilisés dans cette étude. On observe que les variations de γ_{ISF} ou $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ [4] en fonction de l'épaisseur de la phase 9R ne montrent pas de tendance claire, mais en revanche l'épaisseur augmente lorsque $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ diminue. En effet, l'énergie élastique contribue à limiter l'extension de la phase 9R. Le second membre de l'inéquation (3.17), c'est-à-dire $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}} + \frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$, suit la même tendance que $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$. Notons aussi que les valeurs de $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ et de $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ trouvées en DFT (également représentées sur la figure 3.13) prédisent la formation d'une phase 9R avec une épaisseur comprise entre celles obtenues avec les potentiels d'Ackland et de Baskes. Comme évoqué précédemment, l'absence de la phase 9R dans les calculs DFT pourrait s'expliquer par le mécanisme de relaxation alternatif (rotations cristallines) non inclus dans notre modèle et probablement lié aux tailles réduites considérées dans ces simulations [5].

En se concentrant sur un seul matériau mais avec des potentiels conduisant à différents γ_{ISF}, notre étude souligne que la largeur de la phase 9R ne peut pas être simplement liée à l'énergie du défaut d'empilement intrinsèque comme proposé dans la littérature, mais que d'autres paramètres doivent être pris en compte. Notre étude suggère de plus que la déformation élastique a une plus grande influence sur la largeur de la phase 9R que les autres paramètres considérés. Cela peut expliquer les résultats apparemment contradictoires obtenus par Wang et ses collaborateurs (diminution de la largeur de la phase 9R avec γ_{ISF}) [80] et par Gu et ses collaborateurs (augmentation de la largeur de la phase 9R avec γ_{ISF}) [82]. Enfin, nous soulignons que les énergies d'interfaces γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC} n'ont pas été utilisées pour discuter de l'épaisseur de la phase 9R parce qu'elles ne peuvent pas l'influencer, bien que leur interaction ait évidemment une influence sur l'épaisseur de la phase 9R.

4. L'énergie de formation ne dépend pas uniquement de γ_{ISF}, mais aussi de l'interaction entre défauts d'empilement intrinsèques. Cette énergie de formation n'est donc pas proportionnelle à γ_{ISF} et peut être traitée comme un paramètre à part entière (voir équation (3.11)).

5. Une variation de l'épaisseur de la phase 9R e_{9R} n'affecte pas $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ et $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ qui ne dépendent pas de cette épaisseur e_{9R}. Ces quantités peuvent donc être déterminés même si la phase 9R ne se forme pas comme en DFT.

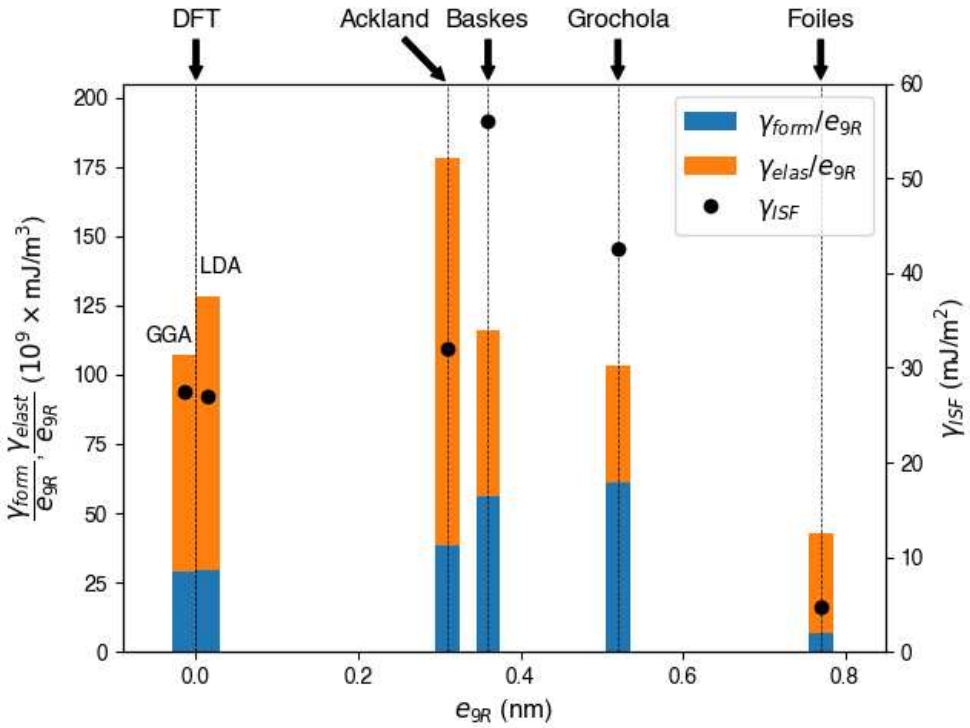


FIGURE 3.13 – γ_{ISF} (points noirs), $\frac{\gamma_{form}}{e_{9R}}$ (en bleu) et $\frac{\gamma_{elas}}{e_{9R}}$ (en orange) en fonction de l'épaisseur de la phase 9R obtenue à partir des simulations, pour les quatre potentiels et les calculs DFT. L'épaisseur de la phase 9R a été obtenue par la méthode du disregistry en utilisant la dislocation δA (première ligne de la table 3.2 page 74).

3.4 Conclusion

Les simulations atomistiques ont été utilisées pour ce travail afin de caractériser un CTB $\Sigma 3\{111\}$ isolé et un ITB $\Sigma 3\{112\}$ isolé ; leurs excès de volume et énergies ont été déterminés. L'ITB $\Sigma 3\{112\}$ symétrique se dissocie et une phase 9R intermédiaire se forme. L'épaisseur de la phase 9R a été étudiée pour plusieurs potentiels interatomiques et avec deux méthodes, l'une accessible expérimentalement (méthode angulaire), et l'autre qui nécessite des simulations numériques (méthode du disregistry).

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont les suivants : l'excès de volume introduit par le CTB et par l'ITB a été quantifié. Certains potentiels donnent des excès de volumes positifs (expansion du système), tandis que d'autres donnent des excès de volumes négatifs (contraction du système).

Contrairement à la méthode du disregistry, la méthode angulaire ne permet pas de localiser avec précision les dislocations stockées au niveau des interfaces 9R-CFC et CFC-9R, ce qui

induit des incertitudes dans l'épaisseur déterminée.

L'épaisseur de la phase 9R ne peut pas être simplement liée à l'énergie du défaut d'empilement intrinsèque, d'autres paramètres doivent être pris en compte. Cela peut expliquer les résultats apparemment contradictoires obtenus dans les études précédentes.

L'énergie de formation de la phase 9R peut être estimée à partir de l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque, l'excès de volume du CTB et l'énergie d'interaction entre les ISFs. Cette énergie de formation contribue pour moins de 9 % à la valeur de l'énergie de l'ITB.

La phase 9R, mince et délimitée par deux phases CFC, est soumise à une déformation en compression afin d'assurer la cohérence entre les plans (111) des deux phases. L'énergie élastique contribue à moins de 8 % à la valeur de l'énergie de l'ITB.

Outre l'énergie de formation de la phase 9R et l'énergie élastique, l'énergie de l'ITB contient les énergies d'interfaces (γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC}) qui ne peuvent pas affecter l'épaisseur de la phase 9R, et l'énergie d'interaction entre ces deux interfaces. Ces énergies d'interfaces et d'interaction ont une contribution à γ_{ITB} importante par rapport aux deux autres (énergies de formation et élastique). L'interaction répulsive entre les deux interfaces permet la formation de la phase 9R. L'étude des énergies d'interface γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC} ainsi que de l'énergie d'interaction γ_{int} entre ces deux interfaces pourraient faire l'objet d'un futur travail.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un seul joint de macle. Dans le chapitre 4, nous présenterons l'étude de deux joints de macles CTBs ou ITBs dans différents systèmes (contraints ou non).

Chapitre Quatre

Énergie élastique et interactions entre joints de macle dans les films minces d'or nano-maclés

Sommaire

4.1 Systèmes étudiés 90

4.2 Interactions entre joints de macle dans un système totalement relaxé 91

4.3 Interactions entre joints de macle dans un système contraint . . . 97

4.4 Discussion 102

4.5 Conclusion 107

Nous avons vu dans la bibliographie (chapitre 1) que l'interaction entre deux CTBs dans deux matériaux (l'aluminium et le cuivre) est attractive [11]. D'autres études sur l'or, l'aluminium, le palladium et le platine ont montré que l'interaction entre deux CTBs est limitée à six plans atomiques entre les CTBs [39, 99, 100]. Les joints de macle interagissent entre eux via les champs de déplacements atomiques que chacun d'eux génère. Ce champ de déplacement induit un excès de volume qui est la somme des déplacements atomiques suivant la normale au joint de macle ; sa valeur correspond à l'expansion ou à la contraction que le joint de macle introduit dans le système comme nous l'avons vu dans le chapitre 3. Lorsque le système est contraint (c'est-à-dire que la taille du système ne peut pas varier au cours de la relaxation), un champ élastique compense cette expansion ou contraction, ce qui introduit un terme d'énergie supplémentaire.

Ce terme d'énergie supplémentaire introduit par le champ de déplacement dans les matériaux contraints pourrait ainsi avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau, comme par exemple la limite d'élasticité. Dans la littérature, sont mentionnés des échantillons expérimentaux pour lesquels l'excès de volume peut ne pas être totalement relaxé [2, 54–56, 63].

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des simulations de statique moléculaire pour caractériser le champ de déplacement élastique créé par un joint de macle, et pour étudier les interactions entre joints de macle dans deux types de système, relaxé et contraint. Trois des potentiels interatomiques décrits dans le chapitre 2 ont été comparés. Nous avons également déterminé l'énergie élastique (terme d'énergie supplémentaire) induite par les joints de macle dans le système contraint, et nous avons utilisé les résultats pour discuter de l'effet qui s'ensuit dans les matériaux nano-maclés.

4.1 Systèmes étudiés

Pour cette étude, nous avons considéré les CTBs $\Sigma 3\{111\}$, et indépendamment les ITBs $\Sigma 3\{112\}$, dans un cristal CFC. Les deux joints de macle sont construits avec la même méthode que dans le chapitre 3. La figure 4.1.a montre par exemple la structure de l'ITB.

La boîte de simulation a été construite en répétant n_u, n_v et n_w fois la cellule unitaire CFC à six atomes, comme décrit dans le chapitre 3. Pour l'ITB, la normale au joint de macle est suivant $\overrightarrow{w}$ et la taille de la boîte de simulation est telle que $n_u = 6$ et $n_v = 12$. Pour le CTB, la normale au joint de macle est suivant $\overrightarrow{u}$ et la taille de la boîte de simulation est telle que $n_v = 24$ et $n_w = 4$. Nous avons considéré plusieurs distances entre les surfaces libres et les joints de macle, ou plusieurs distances entre les joints de macle, en prenant des valeurs variables pour n_u et n_w respectivement dans des systèmes contenant des CTBs et des ITBs. Nous avons choisi des multiples de trois et six plans respectivement pour les distances entre CTBs et entre ITBs car ils correspondent à la période d'empilement le long des directions normales aux joints de macle. La relaxation de l'ITB conduit à la formation de la phase 9R (figure 4.1.b), comme mentionné dans les chapitres 1 et 3. Pour ce chapitre, nous avons utilisé les potentiels de Foiles, Grochola et Baskes décrits dans le chapitre 2. Ceci permet d'avoir une plage étendue de l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF}.

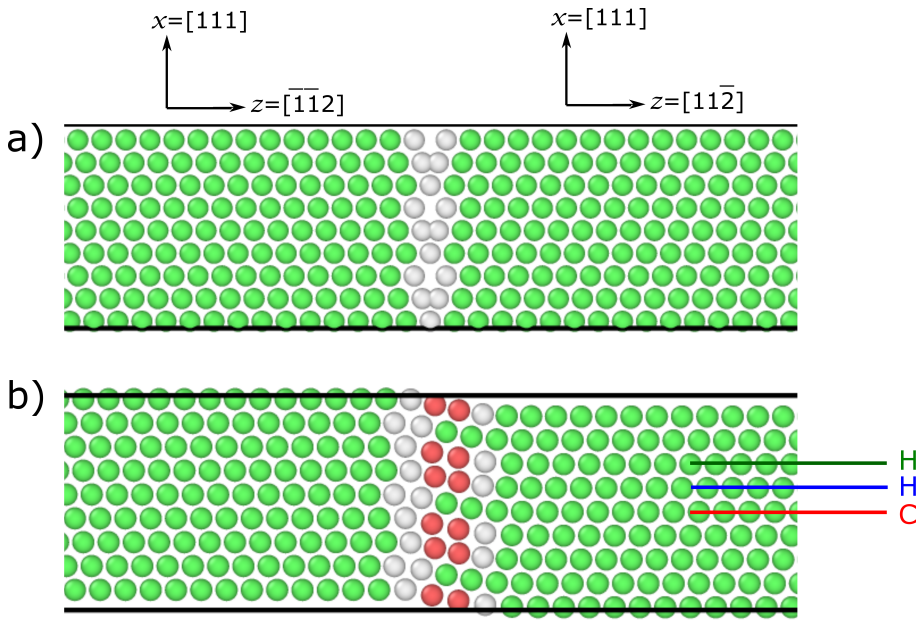


FIGURE 4.1 – Structures atomiques d'un ITB {112} a) non relaxé et b) relaxé obtenues avec le potentiel de Foiles. Les atomes sont colorés en fonction du paramètre CNA : les atomes dans un arrangement cristallin CFC, hexagonal et non identifié par OVITO sont respectivement en vert, rouge et blanc. Les lignes verte, bleue et rouge correspondent à des plans de la phase 9R qui sont dans un environnement hexagonal (lignes verte et bleue) et dans un environnement CFC (ligne rouge).

4.2 Interactions entre joints de macle dans un système totalement relaxé

Nous avons premièrement étudié l'interaction entre deux joints de macle dans un système avec des surfaces libres suivant la direction p ($p = x$ pour le CTB et $p = z$ pour l'ITB) normale au joint de macle (figure 4.2). Des conditions aux limites périodiques (CLP) sont imposées dans toutes les autres directions. L'énergie normalisée introduite par les joints de macle dans le système a été déterminée à partir de la statique moléculaire avec la formule

$$\gamma_{TB}^{(2)} = \frac{E_{tot} - E_0}{2 \times S} \tag{4.1a}$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système relaxé avec les deux joints de macle, E_0 est l'énergie du système de référence (système avec seulement des surfaces) relaxé avec le même nombre d'atomes, et S est la surface d'un joint de macle. Afin de mettre en évidence la contribution

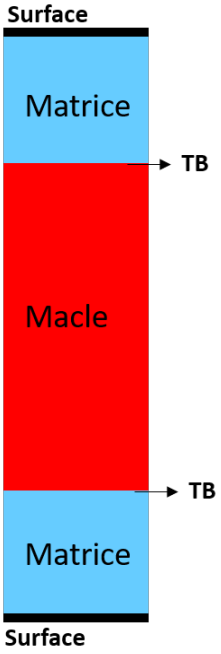


FIGURE 4.2 – Système avec deux joints de macle et deux surfaces libres. La partie rouge représente la macle et les parties bleues représentent la matrice. Les joints de macle (TBs) sont représentés par les flèches noires. Les surfaces sont représentées par des segments noirs.

des interactions dans l'énergie $\gamma_{TB}^{(2)}$, cette énergie peut être décomposée de la façon suivante :

$$\gamma_{TB}^{(2)} = \gamma_{TB} + \frac{\gamma_{TB-TB}^{(i)}}{2} + \gamma_{TB-surfaces}^{(i)} \tag{4.1b}$$

où γ_{TB} est l'énergie d'un joint de macle isolé, $\gamma_{TB-TB}^{(i)}$ est l'énergie d'interaction entre les deux joints de macle et $\gamma_{TB-surfaces}^{(i)}$ est l'énergie d'interaction entre un joint de macle et les surfaces. Comme mentionné dans le chapitre 3, nous avons vérifié que les distances entre les joints de macle et les surfaces étaient suffisamment grandes pour que cette dernière contribution soit négligée. L'énergie γ_{TB} et l'excès de volume δ_{TB} d'un joint de macle isolé ont été calculés ; les résultats sont donnés dans la table 3.1 du chapitre 3.

L'énergie $\gamma_{TB}^{(2)}$ est obtenue à partir de nos calculs de statique moléculaire (équation (4.1a)). Les figures 4.3.a et 4.3.b montrent l'énergie d'interaction $\gamma_{TB-TB}^{(i)}$ entre deux joints de macle pour les potentiels de Foiles, Grochola et Baskes qui en est déduite avec l'équation (4.1b) dans laquelle $\gamma_{TB-surfaces}^{(i)}$ peut être négligée comme indiqué ci-dessus. Nous observons que l'énergie d'interaction entre les deux CTBs est attractive pour les trois potentiels (figure 4.3.a), ce qui

		Foiles	Baskes	Grochola
Distance (Å)	CTB	15	15	15
	ITB	30	35	25
Plans atomiques	CTB	6	6	6
	ITB	36	42	30

TABLE 4.1 – Distances critiques et nombres de plans (pour les trois potentiels) pour lesquelles l'énergie d'interaction entre les deux joints de macle satisfait $\gamma^{(i)}_{TB-TB}/\gamma_{TB} < 10^{-4}$.

est en bon accord avec les résultats de la littérature pour le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al) [11]. Au-delà de 15 Å$\sim$ 6 plans atomiques, l'énergie d'interaction devient négligeable pour les trois potentiels, ou plus précisément $\frac{\gamma^{(i)}_{CTB-CTB}}{\gamma_{CTB}} < 10^{-4}$ (seuil arbitraire) pour les distances présentées dans tableau 4.1. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés dans la littérature [1] [39, 99, 100]. Pour l'ITB, l'énergie d'interaction entre deux ITBs est attractive pour le potentiel de Baskes mais répulsive pour les potentiels de Foiles et de Grochola. Au-delà de la distance critique mentionnée dans le tableau 4.1, l'énergie d'interaction devient négligeable pour les trois potentiels en utilisant le même seuil que pour le CTB. Pour les plus petites distances, l'énergie d'interaction entre les CTBs est beaucoup plus faible que celle entre ITB (par exemple à une distance de 20 Å pour le potentiel de Baskes $\gamma^{(i)}_{ITB-ITB} \simeq 10^6 \gamma^{(i)}_{CTB-CTB}$), sauf pour le potentiel de Grochola pour lequel l'énergie d'interaction entre CTBs est quasiment identique à l'énergie d'interaction entre ITBs. Nous notons qu'il y a pas de corrélation entre le signe de l'excès de volume δ_{TB} et le caractère (répulsif ou attractif) de l'interaction TB-TB. Par exemple pour le potentiel de Foiles $\delta_{CTB} < 0$ et l'interaction entre CTBs est attractive, tandis que pour le potentiel de Baskes $\delta_{CTB} > 0$ mais l'interaction entre CTBs est aussi attractive.

Il faut noter que pour le système contenant les ITBs, lorsque la distance entre les deux ITBs est inférieure à 20 Å, on observe un changement de structure qui est caractérisé par la fusion des deux ITBs, comme on peut le voir sur la figure 4.4 pour le potentiel de Foiles. On observe alors une seule phase 9R bornée par deux interfaces. À cause de ce changement de structure pour des très petites distances entre ITBs, seules les valeurs pour des distances entre ITBs supérieures à 20 Å sont montrées sur la figure 4.3.b.

Pour rendre compte du champ de déplacement élastique créé par un joint de macle, nous avons calculé la variation de la distance interplanaire $\Delta d_i^{(relax)}$ par rapport à la valeur d'équilibre

1. Notons que les résultats de la littérature sont donnés sans préciser l'utilisation d'un éventuel seuil.

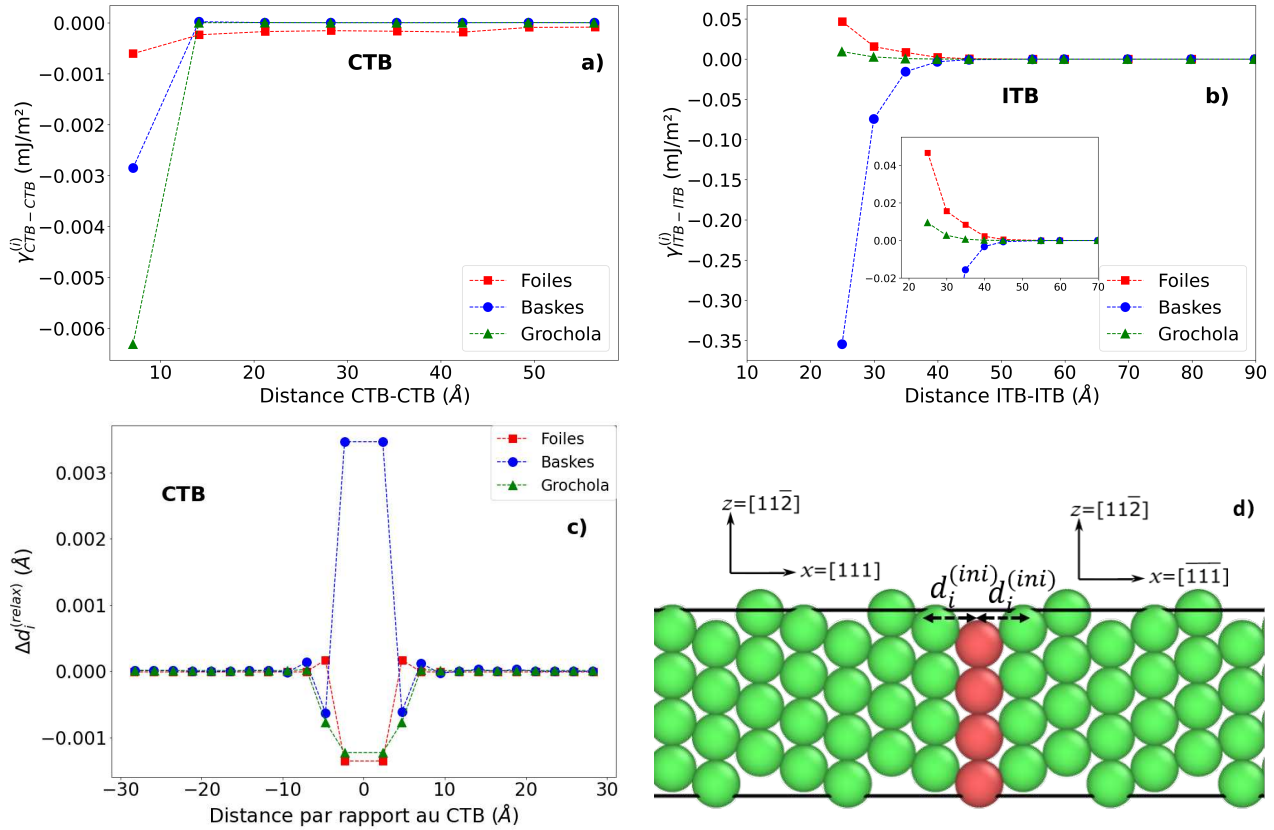


FIGURE 4.3 – Énergies d'interaction a) entre deux CTBs et b) entre deux ITBs en fonction de la distance entre les joints de macle dans des systèmes non contraint (surfaces libres parallèles aux TBs) (l'encadré montre un zoom sur les courbes pour les trois potentiels). c) Différence ($\Delta d_i^{(relax)}$) entre la distance interplanaire dans le système avec un CTB et la distance interplanaire d_e dans le système parfait en fonction de la position le long de la normale au CTB. d) Structure atomique du CTB représenté par les atomes rouges avant relaxation, $d_i^{(ini)}$ représente la distance interplanaire initiale entre deux plans dans le système avant relaxation.

d_e. L'indice i représente le numéro de la paire de plans considérée pour la distance interplanaire, corrélé à la position le long de la normale au TB. $\Delta d_i^{(relax)}$ en fonction de la position le long de la normale au joint de macle est illustré sur les figures 4.3.c (CTB) et 4.5.a-4.5.c (ITB). Pour l'ITB nous considérons à la fois le plan C et les deux plans H. Pour les trois potentiels, le champ de déplacement élastique induit par le CTB est limité à environ 10 Å, soit $\Delta d_i^{(relax)}/d_e < 10^{-4}$ au delà de 10 Å du CTB. Pour l'ITB (pour les trois plans C, H et H) le champ de déplacement élastique s'étend entre 20 et 23 Å en utilisant le même seuil. Par ailleurs, il existe une corrélation entre la portée[2] de l'énergie d'interaction entre les joints de macle et la portée du champ de déplacement élastique : lorsque le champ de déplacement élastique est non nul, l'énergie

2. Distance pour laquelle une grandeur est non nulle.

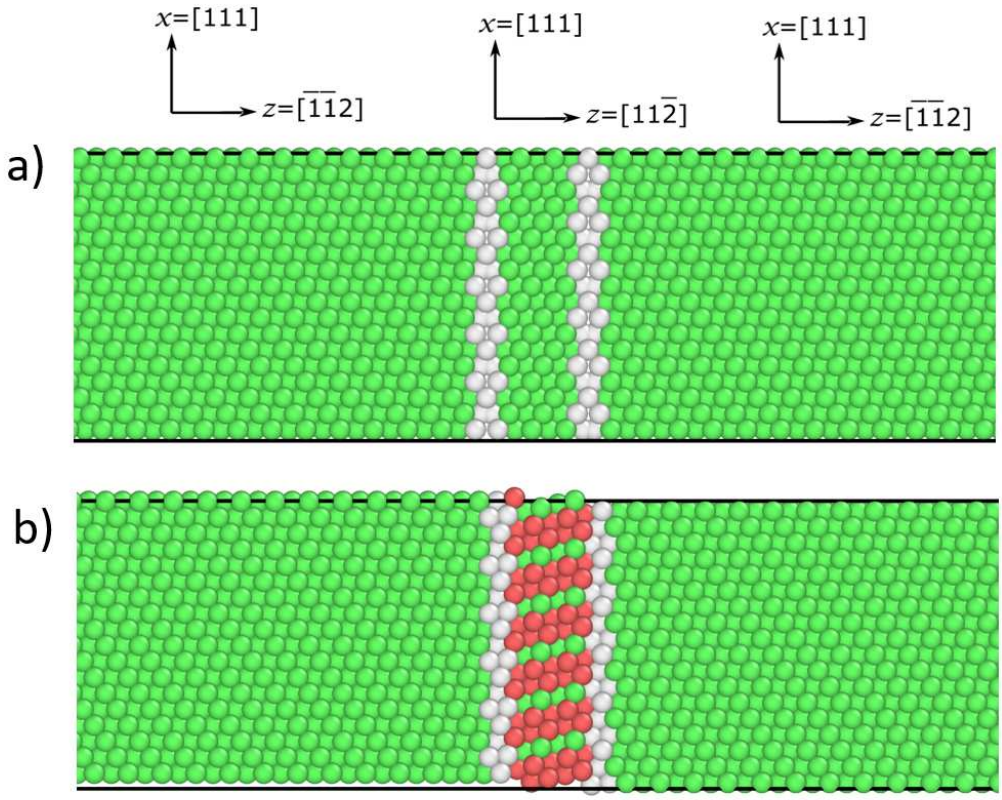


FIGURE 4.4 – Potentiel de Foiles : structure atomique de deux ITBs {112} distants de 15 Å. a) Système non relaxé et b) système relaxé. On observe sur la figure 4.4.b le changement de structure caractérisé par la fusion des deux ITBs. La phase 9R est bornée par deux interfaces représentées par les atomes blancs. La structure est visualisée à partir du CNA décrit dans le chapitre 2. Les atomes verts, rouges et blancs sont respectivement dans un environnement CFC, hexagonal et non identifié par l'algorithme.

d'interaction entre les joints de macle est non nulle, et lorsque le champ de déplacement élastique généré par les joints de macle devient négligeable, l'énergie d'interaction devient négligeable. Pour un même joint de macle, l'énergie d'interaction est différente pour chaque potentiel en raison des différences de la portée du champ de déplacement élastique donnée par chaque potentiel. Enfin, nous notons que bien que la portée du champ de déplacement élastique soit du même ordre de grandeur pour les deux joints de macle, sa valeur maximale (amplitude)[3]

3. Valeur maximale d'une grandeur.

est environ 100 fois plus importante pour les ITBs que pour les CTBs. Cependant il faut noter que la portée de l'énergie d'interaction ne dépend pas de l'amplitude du champ de déplacement élastique, c'est-à-dire que deux joints de macle peuvent induire des champs de déplacements avec des amplitudes différentes, mais si les portées des champs de déplacement générés par les deux joints sont les mêmes, alors ces deux joints de macle auront la même portée d'énergie d'interaction.

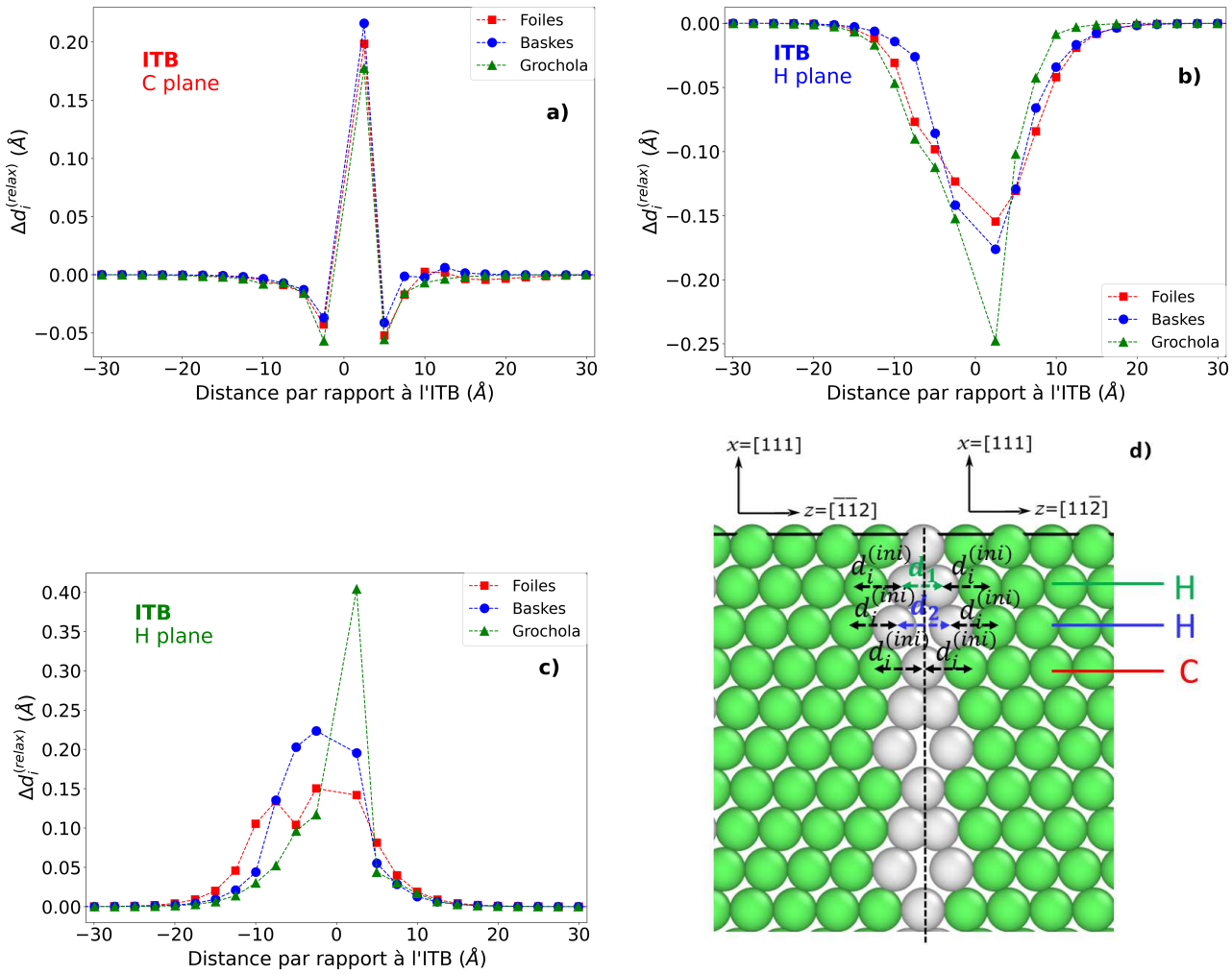


FIGURE 4.5 – a), b) et c) Différence ($\Delta d_i^{(relax)}$) entre la distance interplanaire dans le système non contraint avec un ITB et la distance interplanaire d_e dans le système parfait en fonction de la position le long de la normale à l'ITB et pour trois plans du système contenant un ITB (CHH). Les trois plans CHH sont décrits sur les figures 4.1.b et 4.5.d. d) Structure atomique de l'ITB (représenté par la ligne en pointillé) avant relaxation, $d_i^{(ini)}$ est la distance interplanaire initiale entre deux plans dans le système avant relaxation. $d_1 = \frac{2}{3}d_e$ et $d_2 = \frac{4}{3}d_e$ sont les distances entre deux plans à l'interface de l'ITB, pour les lignes H et H. La visualisation est faite à l'aide du paramètre CNA avec le même code de couleur que sur la figure 4.1. La figure 4.5.d montre les grandeurs utilisées pour calculer l'excès de volume à partir du champ de déplacement.

L'excès de volume δ_{TB} et le champ de déplacement sont liés de telle sorte que l'excès de volume correspond à la différence entre la somme (sur toute une ligne perpendiculaire au TB) des distances interplanaires $d_i^{(relax)}$ dans le système avec un joint de macle après relaxation et la somme (sur toute une ligne perpendiculaire au TB) des distances interplanaires initiales dans le système avec un joint de macle avant relaxation $d_i^{(ini)}$:

$$\delta_{TB} = \frac{1}{2}\left(\sum_i d_i^{(relax)} - \sum_i d_i^{(ini)}\right) \tag{4.2}$$

$$\Leftrightarrow \delta_{TB} = \frac{1}{2}\left(\sum_i d_i^{(relax)} - \sum_i d_e + \sum_i d_e - \sum_i d_i^{(ini)}\right) \tag{4.3}$$

$$\Leftrightarrow \delta_{TB} = \frac{1}{2}\left(\sum_i (d_i^{(relax)} - d_e) - \sum_i (d_i^{(ini)} - d_e)\right) \tag{4.4}$$

$$\Leftrightarrow \delta_{TB} = \frac{1}{2}\left(\sum_i \Delta d_i^{(relax)} - \sum_i (d_i^{(ini)} - d_e)\right) \tag{4.5}$$

avec $\sum_i (d_i^{(ini)} - d_e) = \begin{cases} 0 & \text{pour le CTB, car } d_i^{(ini)} = d_e \\ 0 & \text{pour la ligne C de l'ITB, car } d_i^{(ini)} = d_e \\ -\frac{1}{3}d_e & \text{pour la ligne H de l'ITB, car } \sum_i (d_i^{(ini)} - d_e) = d_1 - d_e \\ \frac{1}{3}d_e & \text{pour la ligne H de l'ITB, car } \sum_i (d_i^{(ini)} - d_e) = d_2 - d_e \end{cases}$

comme on peut le voir sur les figures 4.3.d et 4.5.d, où d_e est la distance interplanaire dans un système parfait, et les distances d_1 et d_2 indiquées sur la figure 4.5.d sont telles que $d_1 = \frac{2}{3}d_e$ et $d_2 = \frac{4}{3}d_e$. La relation donnée par l'équation (4.5) permet de retrouver les valeurs d'excès de volume données dans le chapitre 3 à partir des champs de déplacement présentés sur les figures 4.3.c et 4.5.a-4.5.c.

4.3 Interactions entre joints de macle dans un système contraint

Dans cette partie, le système étudié est le même que celui de la partie précédente, sauf que les surfaces libres suivant la direction p ($p = x$ pour le CTB et $p = z$ pour l'ITB) de la normale au joint de macle ont été remplacées par des conditions aux limites périodiques (CLP). Pour simuler le système contraint, les positions atomiques ont été relaxées sans relaxation de la boîte

de simulation (figure 4.6). La taille du système L_p le long de la direction p est deux fois la distance entre les deux joints de macle. L'énergie normalisée introduite par les joints de macle a été calculée à partir de la statique moléculaire avec la formule :

$$\gamma_{TB}^{(\infty)} = \frac{E_{tot} - E_0}{2 \times S} \tag{4.6a}$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système relaxé avec les deux joints de macles, E_0 est l'énergie du système de référence (sans joint de macle) et S est la surface d'un joint de macle. Le symbole ∞ signifie qu'il y a une infinité de joints de macle à cause des CLP. L'énergie $\gamma_{TB}^{(\infty)}$ peut être séparée en plusieurs termes :

$$\gamma_{TB}^{(\infty)} = \gamma_{TB} + \frac{\gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}}{2} + \gamma_{excess} \tag{4.6b}$$

avec γ_{TB} l'énergie d'un joint de macle isolé, $\gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}$ l'énergie d'interaction entre un joint de macle et tous les joints de macles voisins dans le système (l'autre joint de macle dans la boîte de simulation et toutes les images produites par les CLP) et γ_{excess} l'énergie élastique résultant de l'excès de volume dans le système (nous détaillerons cette contribution plus loin).

L'énergie $\gamma_{TB}^{(\infty)} - \gamma_{TB}$ dans la boîte de simulation contenant deux joints de macle et avec des CLP est présentée sur la figure 4.7 (symboles) en fonction de la distance entre joints de macle. D'après l'équation (4.6b), la variation de cette énergie est due à l'interaction entre joints de macle et à l'énergie élastique γ_{excess}. Nous observons que pour les trois potentiels et les deux types de joints de macle, une diminution lorsque la distance entre joints de macle augmente : lorsque la distance entre les joints de macle est grande, $\gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}$ et γ_{excess} deviennent négligeables, puisque $\gamma_{TB}^{(\infty)}$ converge vers l'énergie γ_{TB} d'un seul joint de macle dans un système relaxé [4]. Dans la suite de ce travail, nous nous concentrerons sur l'énergie élastique γ_{excess} pour évaluer sa contribution dans l'équation (4.6b).

Pour approfondir notre compréhension de γ_{excess}, nous avons calculé la variation de distance interplanaire $\Delta d_i^{(cont)}$ le long du joint du macle dans le système contraint. Les figures 4.8 et 4.9 représentent $\Delta d_i^{(cont)}$ pour le CTB et pour l'ITB dans le système contraint contenant 48 plans atomiques selon la normale au joint de macle. $\Delta d_i^{(cont)}$ peut être approximée par la différence

4. Pour rappel, les valeurs de γ_{TB} sont présentées dans le tableau 3.1 du chapitre 3.

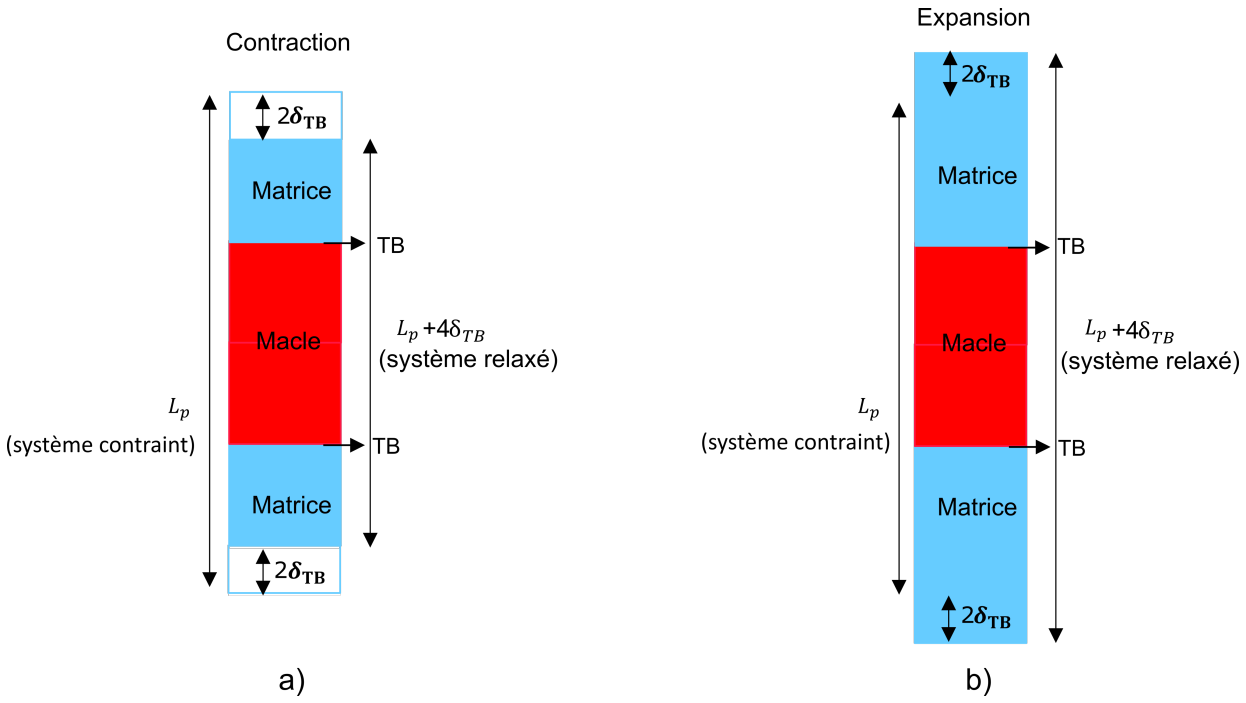


FIGURE 4.6 – Systèmes contraint et relaxé avec deux joints de macle. a) Contraction ($\delta_{TB} < 0$) ou b) expansion ($\delta_{TB} > 0$) introduite par l'excès de volume $4\delta_{TB}$ pour les deux joints de macle dans le système.

entre la variation de distance interplanaire dans un système relaxé $\Delta d_i^{(relax)}$ (calculée dans la section précédente) et une quantité homogène qui est $4\delta_{TB} d_e / L_p$ (avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB) :

$$\Delta d_i^{(cont)} \approx \Delta d_i^{(relax)} - 4\delta_{TB} d_e / L_p \tag{4.7}$$

Pour le CTB, en utilisant les valeurs de δ_{CTB}, d_e et L_p pour chaque potentiel (voir tableau 3.1 du chapitre 3), les quantités homogènes sont respectivement $-1{,}0 \times 10^{-4}$ Å pour le potentiel de Foiles, $2{,}5 \times 10^{-4}$ Å pour le potentiel de Baskes et $-1{,}7 \times 10^{-4}$ Å pour le potentiel de Grochola. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs données par les simulations numériques de la figure 4.8. Pour l'ITB, la figure 4.9 montre que la différence entre $\Delta d_i^{(cont)}$ et $\Delta d_i^{(relax)}$ n'est pas véritablement homogène sur chaque ligne (C, C et H) et pour chaque potentiel. Ceci est probablement lié à la dissociation de l'ITB lors de la formation de la phase 9R. Pour la suite, nous considérons que l'excès de volume est réparti de manière homogène sur toute la longueur du système (longueur suivant la normale au joint de macle). En utilisant l'approximation de l'équation (4.7), l'énergie élastique γ_{excess} générée par un joint de macle dans un système contraint peut être déterminée analytiquement. La déformation élastique nécessaire pour passer

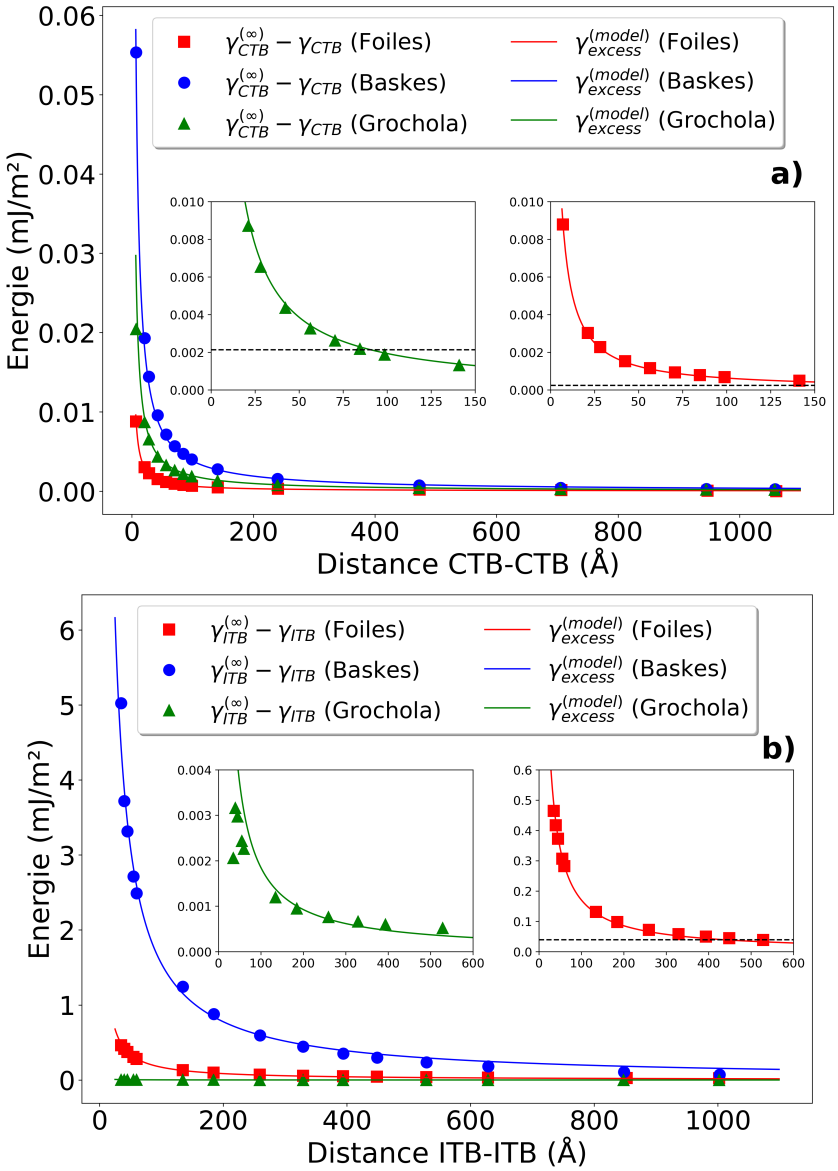


FIGURE 4.7 – Les symboles carrés, ronds et triangulaires représentent l'énergie $\gamma^{(\infty)}_{TB} - \gamma_{TB}$ (équation (4.6b)) dans le système avec des CLP (contraint) pour respectivement les potentiels de Foiles, Baskes et Grochola, pour a) les CTBs et b) les ITBs, en fonction de la distance entre les joints de macle. Les lignes continues représentent le modèle élastique (équation (4.10)). Les encarts montrent un zoom des courbes pour les potentiels de Grochola et de Foiles. Les lignes en pointillé représentent $\gamma_{TB} \times 10^{-4}$.

d'un système relaxé (de longueur $L_p + 4\delta_{TB}$ suivant la normale au joint de macle, z pour l'ITB et x pour le CTB) au système contraint (avec une longueur L_p) dans un système contenant deux joints de macle (voir figure 4.6) est

$$\varepsilon_{pp} = \frac{-4\delta_{TB}}{L_p + 4\delta_{TB}} \tag{4.8}$$

Cette déformation est supposée homogène dans tout le système comme expliqué ci-dessus. Nous supposons que $\varepsilon_{ij} = 0$ pour $i, j \neq p$ (avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB), car il y a des CLP suivant les directions parallèles au joint de macle, et nous négligeons toutes les composantes de cisaillement. Ainsi, selon ce modèle, l'énergie élastique $\gamma_{excess}^{(model)}$ est :

$$2S\gamma_{excess}^{(model)} = \frac{V}{2}\sigma_{pp}\varepsilon_{pp}, \tag{4.9a}$$

$$2S\gamma_{excess}^{(model)} = \frac{S}{2}C_{pp}\frac{16\delta_{TB}^2 L_p}{(L_p + 4\delta_{TB})^2} \tag{4.9b}$$

où $V = L_p S$ est le volume du cristal et C_{pp} le coefficient d'élasticité suivant la direction normale au joint de macle de telle sorte que $\sigma_{pp} = C_{pp}\varepsilon_{pp}$. Nous en déduisons l'énergie du modèle, donnée par :

$$\gamma_{excess}^{(model)} = 4C_{pp}\delta_{TB}^2\frac{L_p}{(L_p + 4\delta_{TB})^2} \tag{4.10}$$

Les résultats obtenus avec les simulations (symboles) et avec le modèle (ligne continue) pour les CTBs et pour les ITBs sont représentés sur la figure 4.7. Dans le système étudié avec nos simulations de statique moléculaire, L_p est le double de la distance entre les deux joints de macle. Le modèle est très proche des résultats des simulations pour les deux types de joints de macle et pour les trois potentiels. Cela signifie que l'énergie élastique γ_{excess} a une contribution majeure dans l'équation (4.6b) par rapport à l'énergie d'interaction entre les joints de macle. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'énergie d'interaction entre les joints de macle peut être évaluée par la différence entre les résultats des simulations et le modèle analytique de l'énergie élastique induite par l'absence de la relaxation de l'excès de volume ($\gamma_{excess}^{(model)}$, équation (4.10)) : les résultats montrent que l'ordre de grandeur des interactions entre les joints de macle est le même pour les systèmes contraints et non contraints ($\gamma_{TB-TB}^{(i)} \approx \gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}$). De plus, nous soulignons que les coefficients d'élasticité et les excès de volume utilisés dans le modèle ne sont pas des valeurs ajustées, mais sont obtenus par les simulations atomistiques (voir tableaux 2.1 du chapitre 2 et 3.1 du chapitre 3).

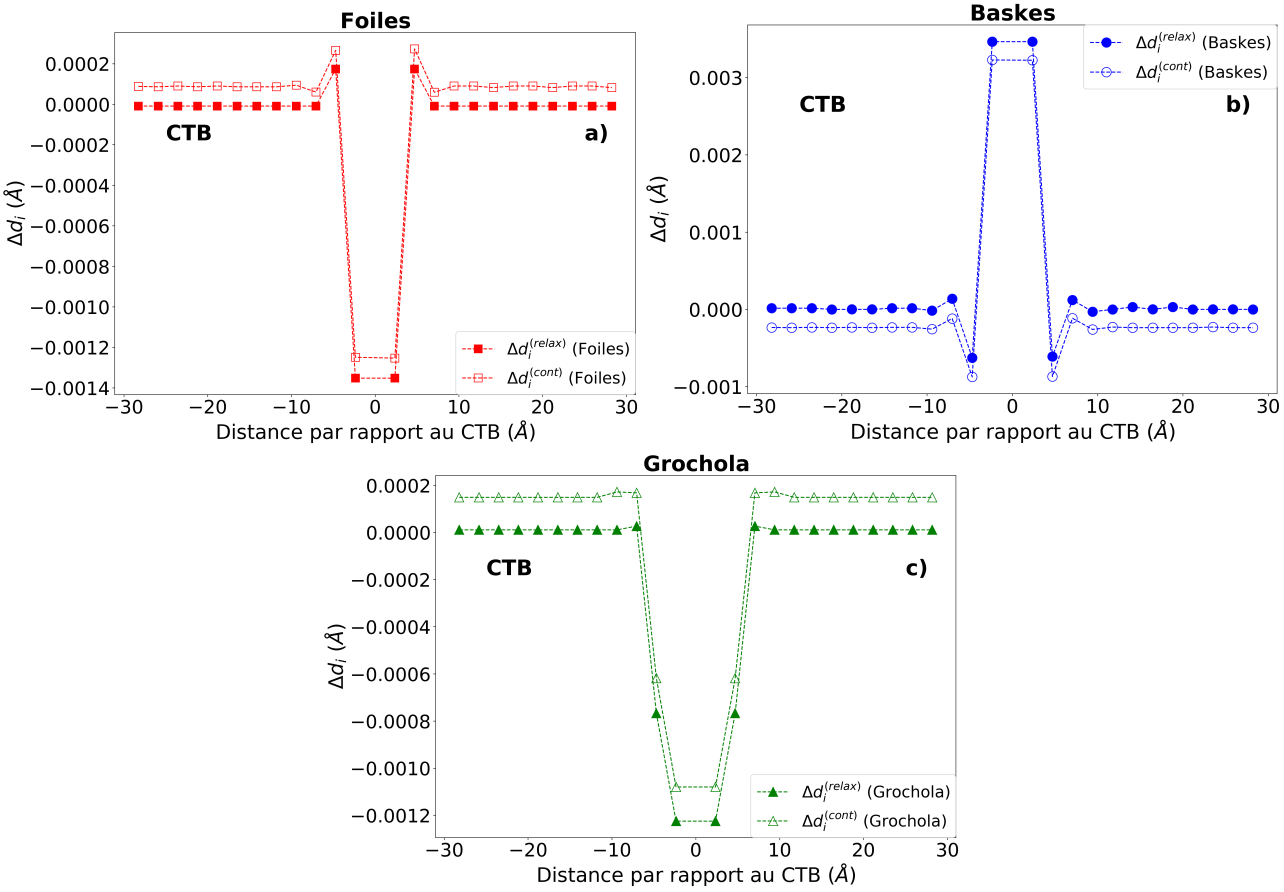


FIGURE 4.8 – Différence Δd_i entre la distance interplanaire dans le système avec un CTB et la distance interplanaire d_e dans un cristal parfait, pour les systèmes relaxé et contraint, et pour trois potentiels, en fonction de la distance suivant la normale au CTB. Les symboles pleins et vides représentent respectivement le système relaxé ($\Delta d_i^{(relax)}$) et le système contraint ($\Delta d_i^{(cont)}$). La taille du système selon x est $n_u = 16$ soit 113 Å.

4.4 Discussion

Nous allons maintenant discuter de l'énergie élastique γ_{excess} résultant de l'excès de volume dans le système généré par les différents types de joints de macle.

Pour les potentiels de Foiles et de Baskes, l'énergie élastique γ_{excess} est plus importante pour les ITBs que pour les CTBs (figure 4.7). Pour le potentiel de Grochola, l'ordre de grandeur est le même pour les deux joints de macle. Pour les CTBs, la plus grande énergie élastique γ_{excess} est obtenue pour le potentiel de Baskes, et la plus petite énergie élastique est obtenue pour le potentiel de Foiles, tandis que pour l'ITB, la plus grande énergie élastique γ_{excess} est obtenue pour le potentiel de Baskes et la plus petite énergie élastique γ_{excess} est obtenue pour le potentiel de Grochola. L'énergie élastique devient négligeable pour une distance critique L_p^* entre les joints

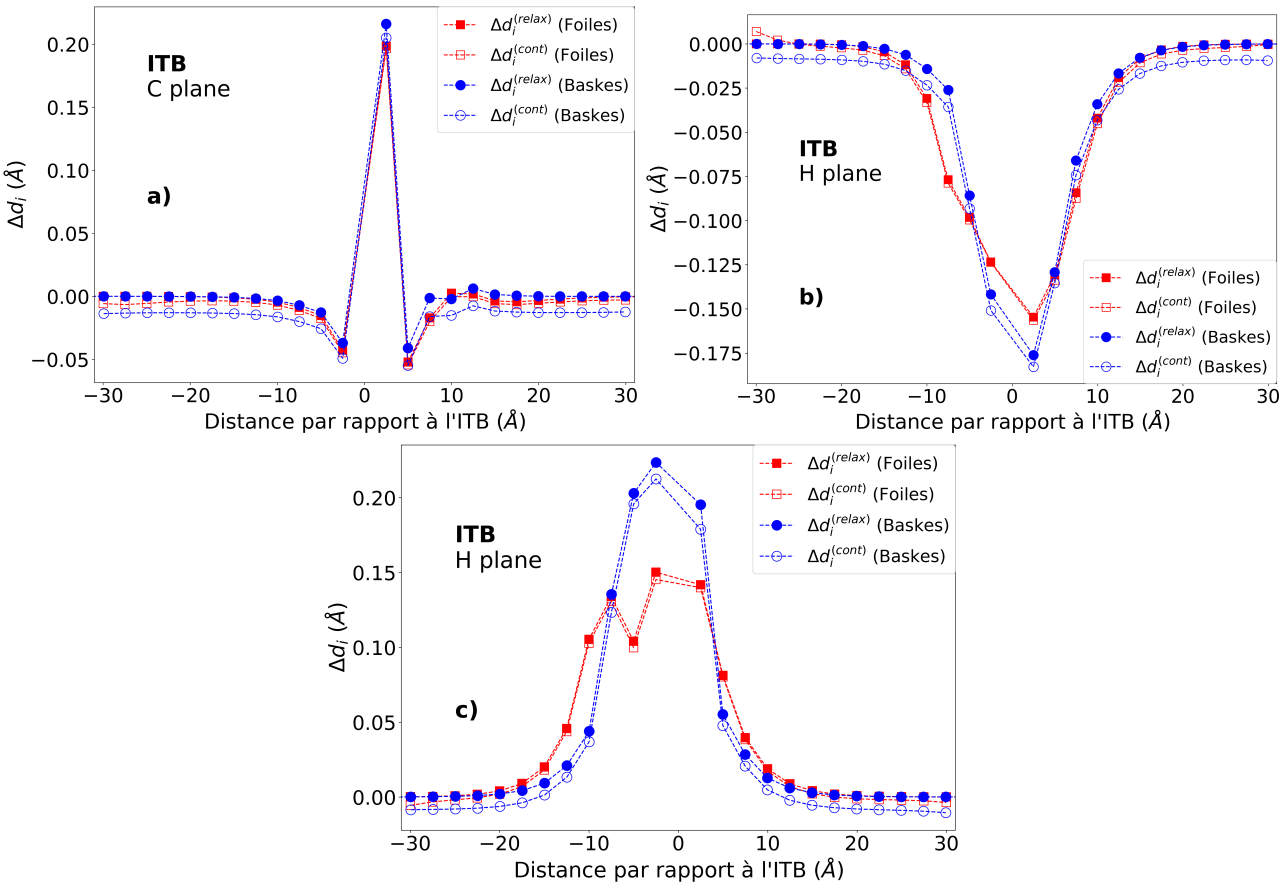


FIGURE 4.9 – La légende est la même que celle de la figure 4.8. a), b) et c) sont obtenus pour les potentiels de Foiles et Baskes et respectivement pour les plans C, H et H indiqués sur la figure 4.1.b. La taille du système selon z est $n_w = 8$ soit 39 Å. Par souci de clarté les résultats pour le potentiel de Grochola ne sont pas présentés.

de macle donnée par :

$$L_p^* = \frac{4C_{pp}\delta_{TB}^2}{10^{-4}\gamma_{TB}}, \tag{4.11}$$

pour laquelle $\gamma_{excess}/\gamma_{TB} < 10^{-4}$ et en considérant que $L_p + 4 \times \delta_{TB} \approx L_p$ (car $L_p \geq 14$ Å dans nos simulations et la valeur maximale de $4 \times \delta_{TB}$ est 0,24 Å). La distance critique L_p^* a été déterminée pour les deux types de joints de macle et les trois potentiels en utilisant le modèle (équation (4.11)) ; les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. L'ordre de grandeur de la distance critique est de $(10^3 - 10^5)|\delta_{TB}| \simeq (0{,}5 - 360)$ nm.

Le modèle (équation (4.10)) met en évidence que l'énergie élastique γ_{excess} dépend de l'excès de volume généré par le joint de macle et des coefficients d'élasticité suivant la normale au joint de macle. Pour expliquer la différence de l'énergie élastique γ_{excess} entre les trois potentiels et entre les deux joints de macle, nous avons calculé la variation relative de l'énergie élastique

		Foiles	Grochola	Baskes
Distance (Å)	CTB	260	100	200
	ITB	450	5	3550
$\frac{Distance}{\lvert\delta_{TB}\rvert}$	CTB	$2{,}17\,10^5$	$5{,}00\,10^4$	$6{,}90\,10^4$
	ITB	$2{,}25\,10^4$	$2{,}50\,10^3$	$5{,}92\,10^4$

TABLE 4.2 – Distances critiques entre joints de macle pour lesquelles l'énergie élastique est négligeable ($\gamma_{excess}/\gamma_{TB} < 10^{-4}$), et rapport entre cette distance critique et la valeur absolue de l'excès de volume.

$\frac{\Delta\gamma_{excess}}{\gamma_{excess}}$. D'après l'équation (4.10) :

$$\frac{\Delta\gamma_{excess}}{\gamma_{excess}} = \frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}} + 2 \times \frac{\Delta|\delta_{TB}|}{|\delta_{TB}|}, \tag{4.12}$$

où l'on considère à nouveau que $L_p + 4 \times \delta_{TB} \approx L_p$.

Nous avons calculé $\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}^{max}}$ et $\frac{\Delta|\delta_{TB}|}{|\delta_{TB}|^{max}}$ en utilisant les valeurs données dans les tableaux 2.1 du chapitre 2 et 3.1 du chapitre 3. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4.3 et 4.4. Il ressort clairement du tableau 4.3 que la principale contribution à la variation de l'énergie élastique γ_{excess} entre les trois potentiels provient de la variation de l'excès de volume quel que soit le type de joint de macle. En effet, la variation des coefficients d'élasticité ($\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}^{max}}$) est toujours faible par rapport à celle de l'excès de volume ($\frac{\Delta|\delta_{TB}|}{|\delta_{TB}|^{max}}$) (moins de 8 % contre plus de 50 %).

Le tableau 4.4 montre que pour les potentiels de Foiles et Baskes, la principale contribution à la variation de l'énergie élastique γ_{excess} entre les deux types de joints de macle provient également de la variation de l'excès de volume. Ici aussi, la variation des coefficients d'élasticité ($\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}^{max}}$) est toujours faible par rapport à celle de l'excès de volume ($\frac{\Delta|\delta_{TB}|}{|\delta_{TB}|^{max}}$) (moins de 6 % contre plus de 90 %).

La faible contribution des variations des coefficients d'élasticité $\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}}$ résulte du fait que les potentiels sont ajustés de manière à donner des coefficients d'élasticité proches des valeurs expérimentales ; ils dépendent donc faiblement du potentiel. En outre, il apparaît que les valeurs de C_{pp} sont similaires, que p corresponde à une direction $\langle 111\rangle$ (CTB) ou $\langle 112\rangle$ (ITB). Au contraire, les valeurs de l'excès de volume prédites dépendent fortement du potentiel et du type de joint de macle, sauf pour le potentiel de Grochola pour lequel l'excès de volume est le même

TBs	CTB	ITB
$\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}^{max}}$	7,1 % (Foiles/Grochola)	7,8 % (Foiles/Grochola)
$\frac{\Delta\lvert\delta_{TB}\rvert}{\lvert\delta_{TB}\rvert^{max}}$	59 % (Foiles/Baskes)	97 % (Grochola/Baskes)

TABLE 4.3 – Variation relative des coefficients d'élasticité et de l'excès de volume entre les trois potentiels pour chaque joint de macle. C_{pp}^{max} et $|\delta_{TB}|^{max}$ sont respectivement les valeurs maximales de C_{pp} et $|\delta_{TB}|$ entre les trois potentiels, avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB.

Potentiel	Foiles	Baskes	Grochola
$\frac{\Delta C_{pp}}{C_{pp}^{max}}$ (CTB/ITB)	5 %	4 %	4 %
$\frac{\Delta\lvert\delta_{TB}\rvert}{\lvert\delta_{TB}\rvert^{max}}$ (CTB/ITB)	94 %	95 %	0 %

TABLE 4.4 – Variation relative des coefficients d'élasticité et de l'excès de volume entre les deux joints de macle pour chaque potentiel. C_{pp}^{max} et $|\delta_{TB}|^{max}$ sont respectivement les valeurs maximales de C_{pp} et $|\delta_{TB}|$ entre les deux joints de macle, avec $p = z$ pour l'ITB et $p = x$ pour le CTB.

pour les deux types de joints de macle.

Par conséquent, les valeurs plus élevées de l'énergie élastique γ_{excess} pour le potentiel de Baskes résultent des valeurs plus élevées de l'excès de volume (par exemple, il y a un facteur de 30 entre δ_{ITB} pour le potentiel de Baskes et δ_{ITB} pour le potentiel de Grochola, ce qui explique les valeurs plus élevées obtenues pour le potentiel de Baskes sur la figure 4.7.b). De même, l'énergie élastique γ_{excess} est plus importante pour les ITBs que pour les CTBs, car les ITBs ont une plus grande valeur de l'excès de volume que les CTBs ($|\delta_{ITB}| \approx 10 \times |\delta_{CTB}|$), sauf pour le potentiel de Grochola pour lequel l'énergie élastique γ_{excess} est du même ordre de grandeur pour les deux joints de macle car ils ont le même excès de volume.

Dans ce travail, nous avons considéré trois potentiels interatomiques différents, bien connus et fiables pour l'or, déjà utilisés dans la littérature, notamment pour l'étude du maclage et des nanofils maclés [58, 146–148]. Comme montré dans le tableau 3.1 du chapitre 3, les excès de volume obtenus avec les différents potentiels sont significativement différents, à la fois en signe et en amplitude, que ce soit pour le CTB ou pour l'ITB. De plus, ces variations ne semblent pas être liées à celles de propriétés spécifiques liées au maclage ou aux joints de macle : il n'y a pas de corrélation évidente entre les énergies de défauts d'empilement intrinsèques, les énergies de

joints de macle et les excès de volume (tableaux 2.1 chapitre 2 et 2.1 chapitre 3). Ces quantités énergétiques ne peuvent donc pas être utilisées dans notre modèle pour les prédictions de l'excès de volume. Une mesure directe des excès de volume serait opportune. Mais s'il est possible de déterminer expérimentalement les coefficients d'élasticité, la mesure de l'excès de volume, sans être impossible [98], est difficile, ce qui rend délicate l'évaluation de sa contribution. Une autre option pour rationaliser les résultats et comparer par exemple différents matériaux, consisterait à utiliser des calculs *ab initio* pour obtenir des valeurs précises des excès de volume. Un premier aperçu d'une telle analyse peut être donnée avec les résultats du chapitre 3. Ils indiquent que pour l'or, le potentiel le plus précis, en ce qui concerne les excès de volume est le potentiel de Baskes, bien que le potentiel de Grochola donne une meilleure valeur de γ_{ISF} lorsqu'on compare aux valeurs expérimentales ou *ab initio*.

Notre étude portant sur deux cas extrêmes de système (totalement relaxé et totalement contraint) peut aider à comprendre les différents comportements mécaniques des échantillons avec des joints de macle dont les distances sont inférieures à une distance critique dont l'ordre de grandeur est $(10^3-10^5)\delta_{TB} \simeq (0{,}5-360)$ nm. En effet, pour les systèmes contraints, les joints de macle vont générer des contraintes résiduelles importantes (liées à l'énergie élastique γ_{excess}) qui peuvent affecter les propriétés mécaniques du matériau, alors que les contraintes résiduelles moyennes sont nulles dans les systèmes relaxés. Nous soulignons qu'il n'est en général pas facile de déterminer l'état de contrainte précis dans un système réel. Le système complètement contraint étudié dans ce travail est un cas extrême qui peut être considéré comme un cas d'école. Il donne une limite supérieure à la contrainte dans certains systèmes et ses conséquences sur, par exemple, la limite d'élasticité.

L'excès de volume peut ne pas être totalement relaxé pour différents types de systèmes. La figure 4.10.a [9] montre un exemple de système polycristallin dans lequel on voit une macle dans un grain. La relaxation de la macle (et donc de l'excès de volume) dans ce système est probablement très faible car la macle est contrainte par les autres grains proches. Cependant pour les systèmes où les macles sont parallèles à la surface, la relaxation des macles est possible à cause des surfaces, mais elle est probablement partielle. C'est le cas par exemple du système présenté sur la figure 4.10.b, où les épaisseurs des macles sont comprises entre 5,7 nm et 35 nm [149]. La contrainte est probablement plus importante lorsque les joints de macle sont inclinés,

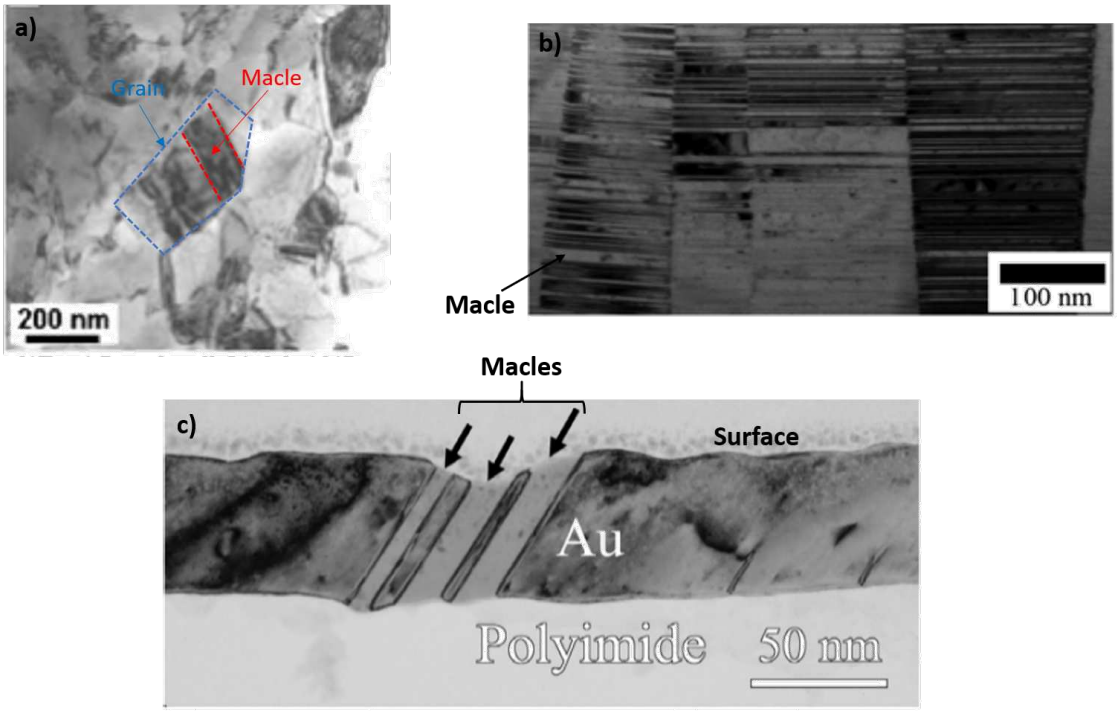


FIGURE 4.10 – a) Image MET montrant la microstructure générale des grains et de bandes de macles parallèles dans le cuivre. Les contours bleu et rouge entourent respectivement un grain et une macle. Figure extraite de [9]. b) Image MET montrant des macles parallèles à la surface dans un alliage de Cu-Al. Figure extraite de [149]. c) Image MET d'une section en coupe d'un film mince d'or, montrant des macles inclinées. Figure extraite de [54].

comme on peut le voir sur la figure 4.10.c [54], ou dans les échantillons d'or de J. Drieu La Rochelle [57, 63] (les épaisseurs des macles sont comprises entre 5 nm et 10 nm, voir figure 6.2 du chapitre 6). Enfin, la relaxation de l'excès de volume peut également être entravée lorsque les macles ne proviennent pas du processus d'élaboration mais résultent de la déformation, comme dans les essais cycliques de Luo et al. [55], où la formation de nano-macles est supposée aider au grossissement des grains. Nous précisons que ces derniers exemples concernent l'or, avec des CTBs et des ITBs.

4.5 Conclusion

En résumé, nous avons étudié un système relaxé et un système contraint. Dans le système relaxé, nous avons étudié l'énergie d'interaction entre les CTBs $\Sigma 3\{111\}$ et entre les ITBs

$\Sigma 3\{112\}$ en utilisant la statique moléculaire avec trois potentiels. L'énergie d'interaction entre les CTBs est attractive pour les trois potentiels. Pour les ITBs, cette interaction est répulsive pour les potentiels de Foiles et Grochola alors qu'elle est attractive pour le potentiel de Baskes. Notre étude montre comment la portée de l'énergie d'interaction entre les joints de macle est liée au champ de déplacement élastique. L'énergie d'interaction entre les CTBs a une extension plus faible que celle entre les ITBs, ce qui est corrélé au champ de déplacement élastique induit par chaque joint de macle.

Dans le système contraint, nous avons étudié l'énergie élastique générée par les joints de macle. Nous proposons une décomposition en deux termes $\gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}$ (énergie d'interaction) et γ_{excess} (énergie élastique) ; ces deux grandeurs proviennent de l'excès de volume et du champ de déplacement générés par chaque joint de macle. L'énergie élastique γ_{excess} est calculée analytiquement pour les deux types de joints de macle et pour les trois potentiels. Les résultats montrent que l'énergie élastique γ_{excess} est plus importante que l'énergie d'interaction $\gamma_{TB-TB}^{(i)(\infty)}$. L'extension de cette énergie élastique est limitée à une distance critique L_p^* dont l'ordre de grandeur est $(10^3 - 10^5)\delta_{TB} \approx (0{,}5 - 360)$ nm. La différence entre l'énergie élastique créée par les CTBs ou par les ITBs, et entre les trois potentiels, est principalement liée aux différences entre les excès de volume associés.

Ce travail met en évidence la façon dont le comportement mécanique (par exemple la limite d'élasticité) des échantillons dont les joints de macle sont séparés par des distances inférieures à la distance critique dont l'ordre de grandeur est $(10^3 - 10^5)\delta_{TB} \approx (0{,}5 - 360)$ nm peut être affecté par la présence de ces joints de macle.

Dans le chapitre 5, nous construirons un film mince avec des CTBs et des ITBs afin d'étudier le comportement du film mince en température et en déformation. En se basant sur les résultats du chapitre 4, les distances entre CTBs et entre ITBs seront choisies telles que les interactions entre joints de macle parallèles seront négligeables.

Chapitre Cinq

Étude d'un film mince nano-maclé

Sommaire

5.1 Système étudié 110

5.2 Relaxation quasi-statique à très basse température 114

5.2.1 Potentiel de Foiles 115

5.2.2 Potentiel de Grochola 116

5.2.3 Discussion 117

5.3 Influence de la température sur le film mince nano-maclé 119

5.3.1 Potentiel de Foiles 119

5.3.2 Potentiel de Grochola 120

5.3.3 Discussion 121

5.4 Déformation du film mince nano-maclé 124

5.4.1 Procédure 124

5.4.2 Description des résultats 124

5.4.3 Discussion 129

5.5 Conclusion 130

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps la construction numérique d'un film mince d'or nano-maclé basé sur le modèle des échantillons expérimentaux. Une relaxation quasi-statique est ensuite faite pour relaxer les contraintes internes au cristal et les contraintes sur la boîte de simulation. Par la suite, le système est mis en température afin de thermaliser la nano-macle dans le cristal pour enfin étudier son comportement sous traction. Deux potentiels

interatomiques avec notamment différentes valeurs d'énergie de défaut d'empilement intrinsèque sont utilisés afin d'observer l'influence que peut avoir le potentiel sur les résultats. Ces essais numériques constituent un travail préliminaire visant à expliquer l'évolution des macles observée expérimentalement sous déformation.

5.1 Système étudié

La figure 5.1.a présente des images de microscopie électronique en transmission (MET) d'un film mince d'or nano-maclé. Les surfaces du film mince sont des surfaces (001) et la normale à la coupe du film mince est une direction [110]. Les deux images MET correspondent à deux conditions de diffraction différentes. Sur ces deux figures on observe des macles traversantes. Les épaisseurs de macles sur ces images de microscopie électronique sont comprises entre 12 et 24 nm. Les épaisseurs de films minces étudiés expérimentalement sont de 55 et 165 nm. La construction du film mince nano-maclé numérique est basée sur les échantillons expérimentaux, avec des surfaces (001) (figure 5.1.b). L'épaisseur du film mince numérique considéré est limitée à 9,6 nm (figure 5.2.a), environ 5 à 17 fois inférieure aux épaisseurs des échantillons expérimentaux, pour contenir le coût numérique des calculs. On observe également sur la figure 5.1.b que la macle dans le film mince numérique est traversante et son épaisseur est de 12,7 nm (figures 5.2.b-c). Cette épaisseur de la macle numérique est du même ordre de grandeur que les épaisseurs des macles dans les échantillons expérimentaux.

Le film mince nano-maclé contient 998351 atomes, est constitué de deux surfaces, et contient une macle présentant deux CTBs et deux ITBs (figure 5.2). Ce film mince nano-maclé est orienté suivant les directions X = $[1\bar{1}0]$, Y = [110] et Z = [001]. Les conditions aux limites périodiques (CLP) ont été appliquées suivant toutes les directions. Les surfaces ont été introduites orthogonalement à la direction Z en créant un vide suivant cette direction. Dans certains cas, des surfaces ont également été introduites suivant la direction X. Les dimensions du film mince suivant X et Y sont respectivement 37,2 nm et 45,9 nm (figure 5.2.a). Les épaisseurs de vide du cristal selon Z et X sont respectivement de 7,5 nm et 3 nm, ce qui est suffisamment épais pour que les surfaces n'interagissent pas. La construction de ce film mince nano-maclé a été faite à partir d'un film mince sans nano-macle dont une région a subi une rotation de 180°

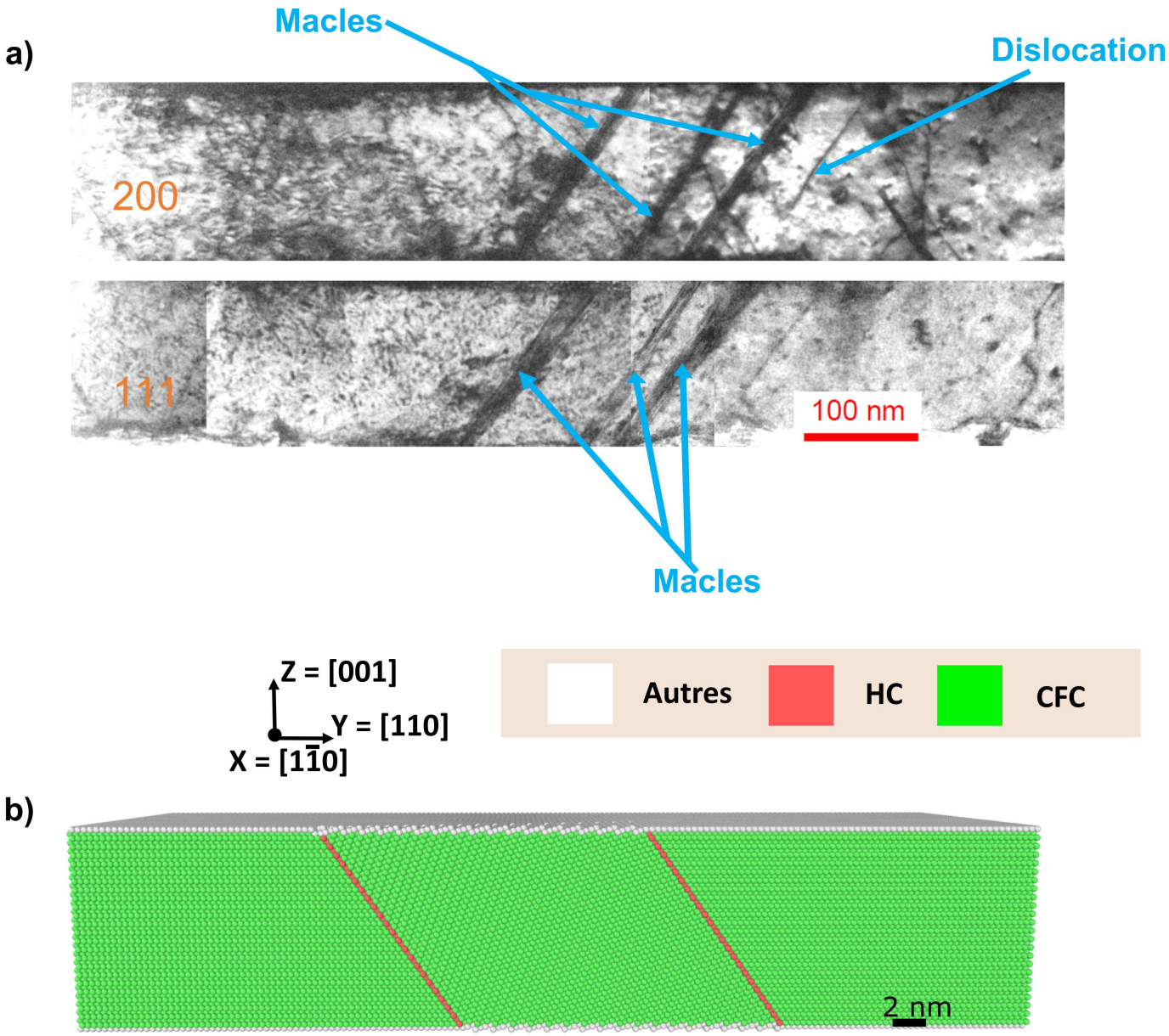


FIGURE 5.1 – Image avant déformation du film mince vue en coupe suivant [1$\bar{1}$0] a) obtenu expérimentalement et visualisé au microscope électronique en transmission, b) construit numériquement. Les deux images expérimentales correspondent à deux conditions de diffraction différentes. Les contrastes sombres indiqués par les flèches bleues sur les deux images expérimentales représentent des macles. Les deux images MET correspondent à deux conditions de diffraction différentes. Ces images MET mettent en évidence des macles traversantes.

autour de la direction [111] qui est la normale aux CTBs. Les plans des CTBs et des ITBs sont respectivement (111) et ($\bar{2}$11). Nous avons utilisé les joints de macle {111} et {112} (étudiés dans les chapitres 3 et 4) pour délimiter la macle, car ce sont les joints de macle les plus stables (voir chapitre 1). La distance entre les ITBs est de 12 nm (figures 5.2.b et 5.2.c). Les distances

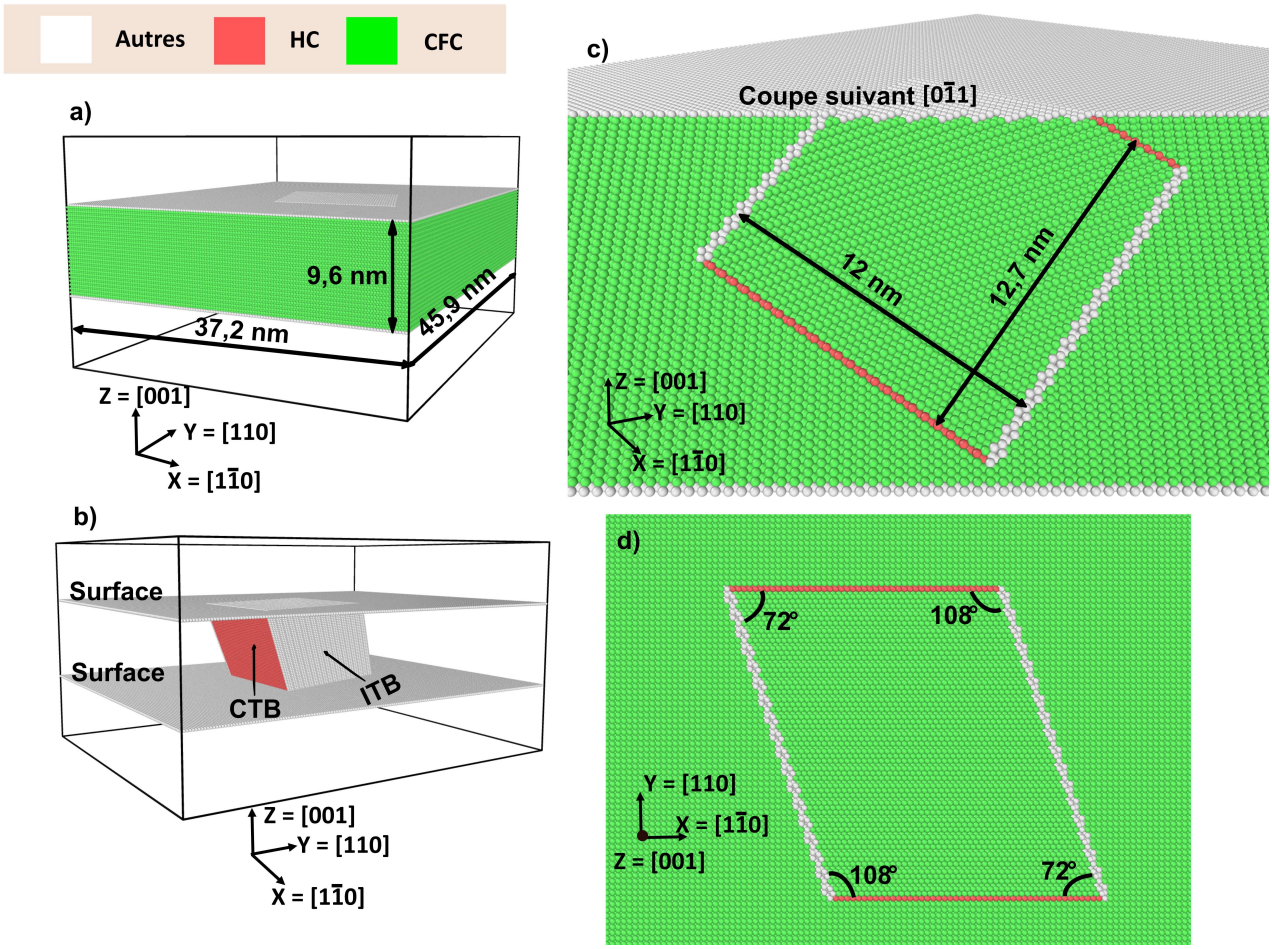


FIGURE 5.2 – Visualisation d'un film mince nano-maclé. Coloration des atomes à partir du CNA (Common Neighbor Analysis) : les atomes appartenant à la structure CFC sont en vert, les atomes des CTBs sont en rouge et ceux des surfaces et ITBs sont en blanc. a) Dimensions du film mince, b) visualisation des défauts (CTBs, ITBs et surfaces, les atomes dans un environnement CFC parfait ne sont pas montrés), c) coupe suivant la direction [0$\bar{1}$1] et dimensions de la nano-macle et d) projection suivant la direction Z = [001] (vue de dessus, sans les surfaces) et représentation des angles entre les CTBs et les ITBs.

entre joints de macle sont suffisamment grandes pour pouvoir négliger les interactions entre ceux-ci (voir chapitre 4 pour le système totalement relaxé). La figure 5.2.d représente la projection du film mince suivant la normale [001] à la surface et met en évidence les angles entre les directions des ITBs et des CTBs dans le plan de projection (001). Les valeurs de ces angles sont 72° et 108°. L'ITB étant constitué d'un ensemble périodique de dislocations partielles de Shockley (voir chapitre 1), la jonction CTB-ITB dépend de la position du CTB. Pour éclairer ce point, la figure 5.3.a présente une configuration de macle (avant relaxation) avec un type de jonction CTBs-ITBs. On observe que les deux CTBs sont bornés de part et d'autre par

des dislocations δA et $C\delta$ des deux ITBs. Pour d'autres positions du CTB, ce dernier peut être borné par d'autres couples de dislocations (δB-$B\delta$ ou δC-$A\delta$), conduisant à des jonctions CTBs-ITBs différentes. Il est important de préciser ici que pour le plan de l'ITB considéré dans le chapitre 5, $(\bar{2}11)$, les lignes des dislocations partielles sont parallèles à $[0\bar{1}1]$, de sorte que la dislocation coin est δB (et pas δC comme dans le chapitre 3)[1]. Pour cette étude, les jonctions CTBs-ITBs sont les mêmes que celles de la figure 5.3.a. (la macle considérée numériquement étant plus épaisse que celle de la figure 5.3.a). La figure 5.3.b présente la formation de la phase 9R suite au glissement des dislocations δB.

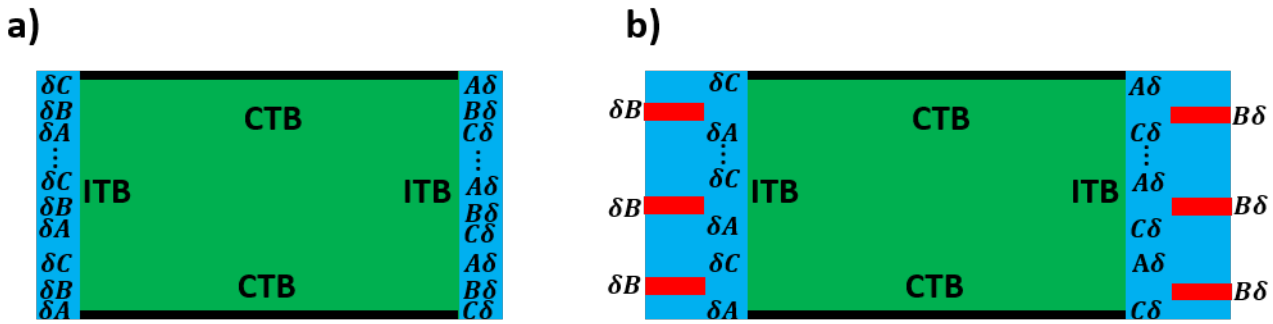


FIGURE 5.3 – a) Illustration d'une macle avec un type de jonction CTBs-ITBs. Ces deux CTBs sont situés entre les dislocations δA et δC des deux ITBs. b) Illustration de la formation de la phase 9R suite au glissement des dislocations δB.

Ce film mince a été étudié à l'aide de la dynamique moléculaire. Généralement, un calcul en dynamique moléculaire suit un protocole bien défini. La procédure que nous avons mise en place est la suivante : une relaxation initiale, une mise en température afin d'effectuer la thermalisation du système et l'essai de déformation lorsque les défauts ont été stabilisés. Enfin un post-traitement est effectué pour étudier le comportement de la nano-macle et identifier les défauts créés lors de la simulation. Des tests ont été faits dans certains cas afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Ces tests de reproductibilité seront précisés dans la suite du chapitre. Les potentiels de Foiles et de Grochola ont été utilisés.

1. Correspondance entre les notations de la littérature (cf chapitre 1) et celles du tétraèdre de Thompson :
chapitre 3 : $\overrightarrow{b}_1 = \overrightarrow{\delta C}$
chapitre 5 : $\overrightarrow{b}_1 = \overrightarrow{\delta B}$.

5.2 Relaxation quasi-statique à très basse température

Une fois que le système a été construit, nous avons effectué une relaxation quasi-statique (positions atomiques et taille de la boîte) en dynamique moléculaire dans les conditions NPT à très faible température T_0 et avec comme pression cible 0 GPa. Une vitesse est attribuée initialement à chaque atome, suivant une distribution statistique de Maxwell-Boltzmann, de façon à reproduire la température T_0, puis une étape de relaxation dans les conditions NPT est effectuée. Les températures utilisées sont respectivement de $T_0 = 10^{-2}$ K pour le potentiel de Foiles et $T_0 = 1$ K pour le potentiel de Grochola. Nous avons utilisé 1 K pour le potentiel de Grochola parce que l'algorithme ne permet pas de relaxer les pressions sur la boîte à 10^{-2} K pour ce potentiel. La durée de la relaxation est de 50 ps, ce qui permet de relâcher les pressions appliquées sur les atomes et la boîte (voir figure 5.4 obtenue avec le potentiel de Grochola).

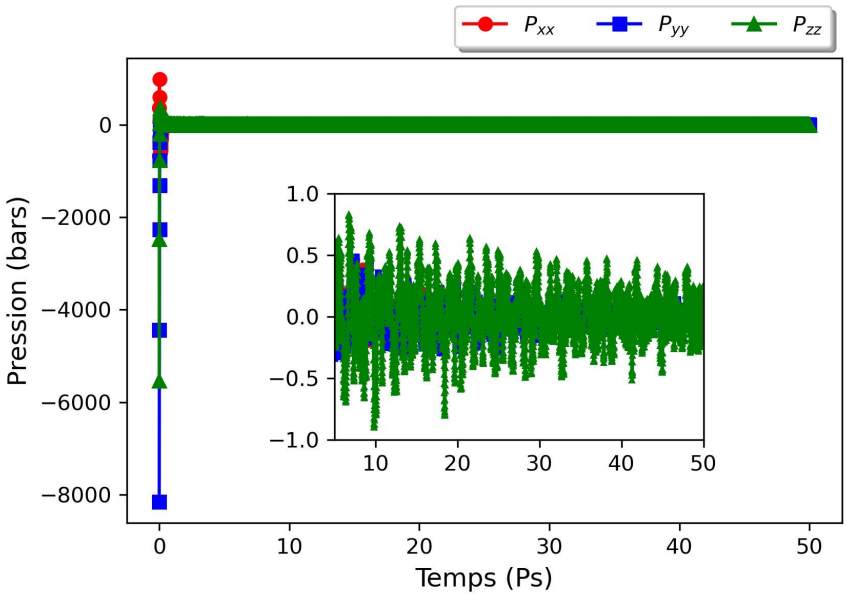


FIGURE 5.4 – Potentiel de Grochola : composantes de la pression (P_{xx} (en rouge), P_{yy} (en bleu) et P_{zz} (en vert)) sur les trois faces de la boîte de simulation lors de la relaxation en fonction du temps.

5.2.1 Potentiel de Foiles

Rapidement, lors de la relaxation, les dislocations partielles $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ (segments verts sur la figure 5.5.a) glissent, conduisant à la formation de la phase 9R (cette phase a été décrite dans les chapitres 1 et 3). On observe également le facettage symétrique des deux ITBs $(\bar{2}11)$ en deux facettes dont l'une est l'ITB $(\bar{2}11)$ et l'autre sera discutée dans ce qui suit. Ce facettage est mis en évidence par les traits en pointillés bleus sur les deux ITBs de la figure 5.5.b.

Le facettage des deux ITBs est identique par symétrie centrale (centre d'inversion au centre de la macle, voir figure 5.5.b). Le facettage est également mis en évidence en comparant les vues du dessus avant (figure 5.2.d) et après (figure 5.5.c) relaxation. Nous avons déterminé dans un premier temps l'angle entre la jonction CTB-ITB (jonction entre la partie facettée et le CTB) et la direction $[1\bar{1}0]$ (voir figure 5.5.b), et dans un second temps l'angle entre la direction de la partie facetée (direction issue de la projection suivant [001]) et la direction $[1\bar{1}0]$ (voir figure 5.5.c). Nous avons trouvé que les valeurs de ces angles sont de 80° et 94°. Ces valeurs étant chacune proche de 90°, la deuxième partie facettée peut être considérée comme étant proche d'un ITB dont le plan est $(1\bar{1}0)$. Le facettage résulte, comme pour la formation de la phase 9R du glissement des dislocations partielles de Shockley présentes dans l'ITB.

La figure 5.5.d présente une vue plane d'un film mince nano-maclé expérimental suivant la direction [001]. Les directions des CTBs et des ITBs montrées sur cette figure sont issues de la projection suivant [001]. On voit sur cette figure des macles avec des ITBs facettés (voir par exemple les deux zooms sur la figure 5.5.d, les CTBs sont en rouge et les ITBs sont en bleu). Sur les deux zooms, on observe que les angles entre les directions des CTBs et les directions des facettes de l'ITB sont par exemple 70° et 50° dans une macle et 100° et 48° dans une autre macle. Bien que les angles trouvés expérimentalement ne soient pas tous identiques à ceux trouvés numériquement, on observe néanmoins, expérimentalement, des ITBs facettés, comme c'est le cas pour les calculs numériques. Notons que les angles obtenus expérimentalement dépendent de la macle choisie et que les joints de macle dans le film mince expérimental ne sont pas tous facettés.

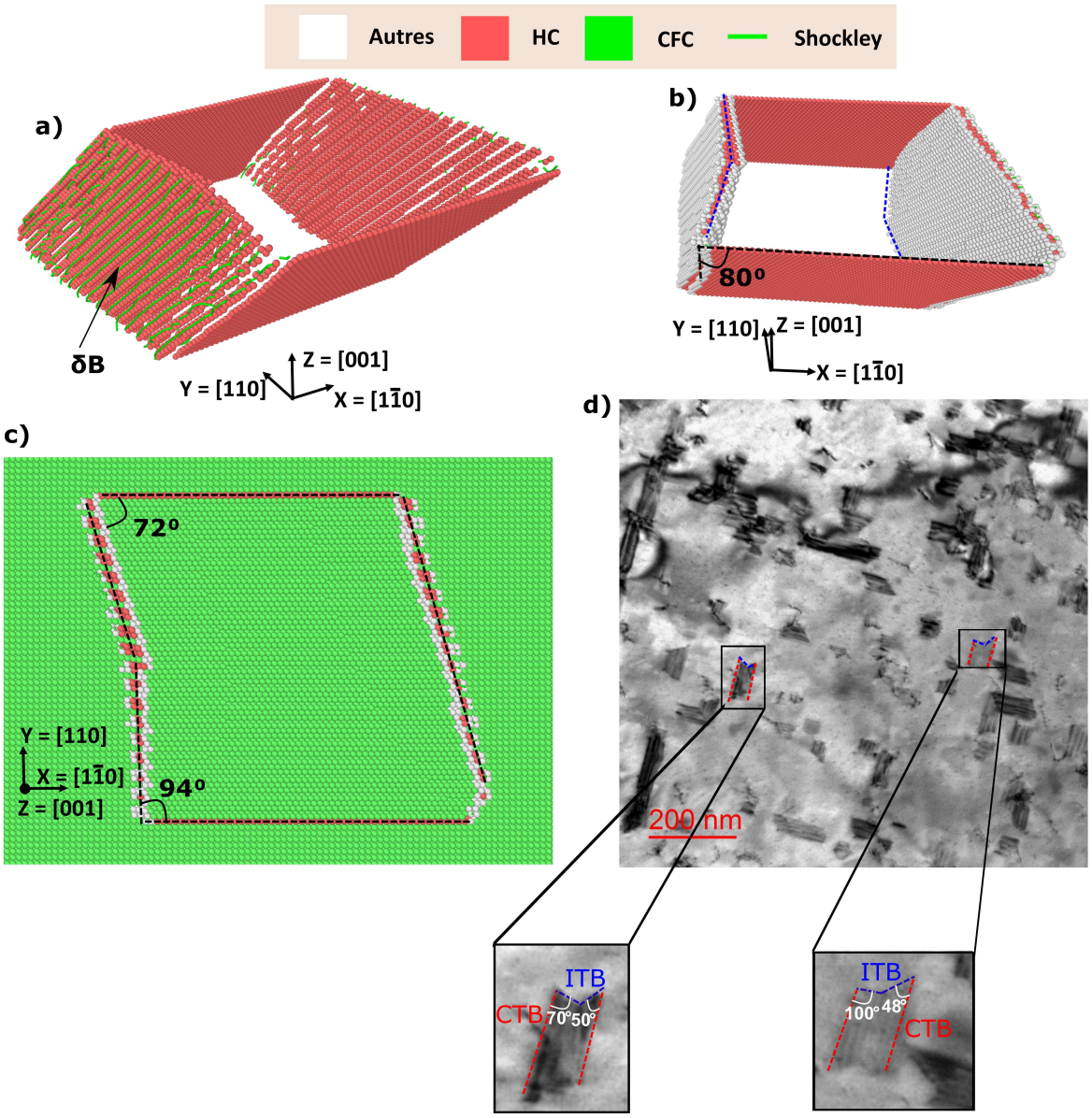


FIGURE 5.5 – Potentiel de Foiles : nano-macle facettée après relaxation. a) Visualisation des dislocations partielles de Shockley de vecteur de Burgers $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$, b) visualisation du facettage symétrique des deux ITBs mis en évidence par les traits en pointillés bleus et c) projection de la nano-macle suivant la direction [001] (vue de dessus, sans les surfaces). d) Nano-macles (contrastes noirs sur la figure) dans les échantillons expérimentaux observées au MET, vue en projection suivant la direction [001].

5.2.2 Potentiel de Grochola

Au cours de la relaxation, on observe la formation de la phase 9R (figure 5.6.a-c) suite au glissement des dislocations partielles de Shockley (segments verts sur la figure 5.6.d). OVITO a identifié d'autres dislocations dont la nature est inconnue, elles ne sont pas visibles sur cette

figure. On observe également le démaclage (figure 5.6.a) d'un plan de la macle (la distance entre les deux CTBs diminue) suite au glissement de la dislocation partielle de Shockley $C\delta$ à partir de la jonction (de la droite vers la gauche le long du CTB du bas sur la figure 5.6.a). Le démaclage n'est pas complet car il reste une portion de plan du CTB (encerclée sur la figure 5.6.d). Le démaclage est observé sur un seul des deux CTBs comme montré sur la figure 5.6.a. Lors de cette relaxation, il y a ensuite formation d'un défaut d'empilement extrinsèque (ESF) que l'on voit s'étendre sur les figures 5.6.b et 5.6.d. Celui-ci est dû au glissement des dislocations partielles de Shockley $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ et $\overrightarrow{\delta A} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$ dans deux plans adjacents (figure 5.6.b-d). Cet ESF est encerclé sur la figure 5.6.c.

5.2.3 Discussion

Lors de la relaxation avec le potentiel de Foiles, on observe le facettage de l'ITB lié au glissement de dislocations partielles de Shockley, tandis qu'avec le potentiel de Grochola, on n'observe aucun facettage de l'ITB, mais du démaclage suivi de la formation d'un défaut d'empilement extrinsèque. Le facettage observé avec le potentiel de Foiles, et le démaclage ainsi que la formation du défaut d'empilement extrinsèque observé avec le potentiel de Grochola sont tous liés au glissement de dislocations partielles de Shockley. Or le potentiel de Foiles donne une énergie de défaut d'empilement intrinsèque de 4,8 mJ/m^2, très petite devant celle donnée par le potentiel de Grochola qui est de 42,6 mJ/m^2. Néanmoins les barrières d'énergies (γ_{USF}) données par les potentiels de Foiles et de Grochola pour qu'une dislocation partielle de Shockley puisse glisser sont respectivement de 96 mJ/m^2 et 92 mJ/m^2. On remarque que ces barrières d'énergies sont presque similaires, ce qui pourrait expliquer le fait qu'on observe le glissement de dislocations partielles de Shockley avec ces deux potentiels. Par ailleurs, la formation de l'ESF avec le potentiel de Grochola est très surprenante car ce dernier donne une énergie de défaut d'empilement extrinsèque $\gamma_{ESF} = 42{,}6$ mJ/m^2, environ 9 fois plus grande que celle donnée par le potentiel de Foiles ($\gamma_{ESF} = 4{,}7$ mJ/m^2). Le fait que le défaut d'empilement extrinsèque ne se forme pas de chaque côté des deux ITBs est également surprenant puisque ces ITBs sont symétriques. En outre, nous pouvons supposer que le type de jonction (*ie* le fait que la jonction soit au niveau des dislocations δA, δB ou δC) joue un rôle important dans les mécanismes observés, car en fonction de la dislocation au niveau de la jonction on pourrait ne pas toujours

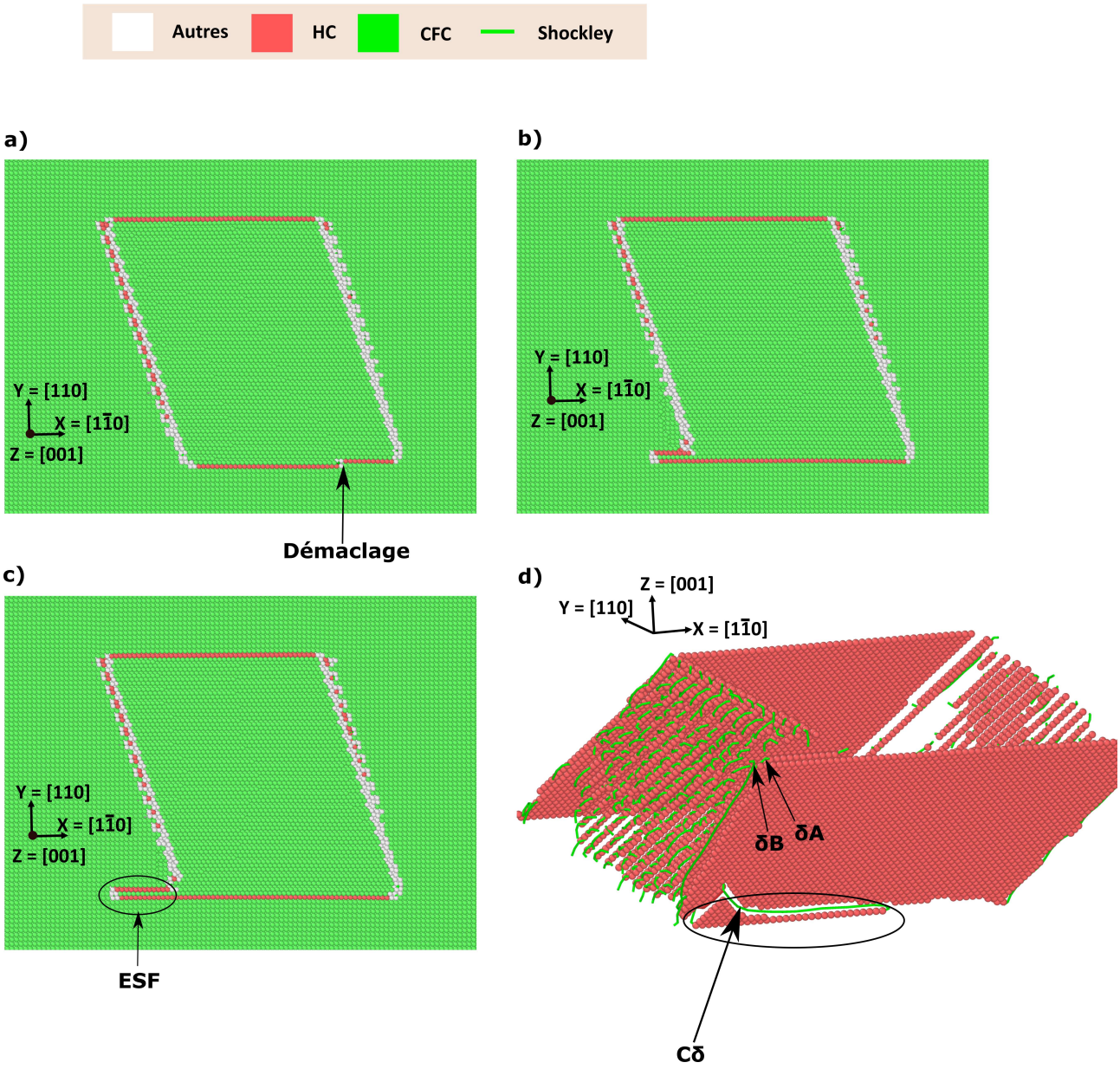


FIGURE 5.6 – Potentiel de Grochola : différentes étapes de la relaxation de la nano-macle. a) Visualisation du démaclage dû au glissement de la dislocation partielle de Shockley de vecteur de Burgers $\overrightarrow{C\delta} = \frac{1}{6}[\overline{1}\overline{1}2]$. b-d) Visualisation du défaut d'empilement extrinsèque (ESF) formé par le glissement des dislocations partielles de Shockley (segments verts sur la figure 5.6.d) de vecteurs de Burgers $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ et $\overrightarrow{\delta A} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$. OVITO a identifié quelques dislocations dont la nature est inconnue, elles ne sont pas visibles sur cette figure. Sur la figure 5.6.d, les atomes dans un environnement CFC ne sont pas montrés, la partie encerclée représente une portion de plan du CTB.

observer le même mécanisme.

Dans un travail futur, il serait intéressant d'étudier la structure et l'énergie de l'ITB $(1\bar{1}0)$, qui est observée lors du facettage de l'ITB $(\bar{2}11)$.

5.3 Influence de la température sur le film mince nano-maclé

Après avoir relaxé le film mince à basse température, le système est mis en température avant d'être déformé pour les deux potentiels. La mise en température a été réalisée dans les conditions NPT avec comme pression cible 0 GPa afin de relaxer les contraintes d'origine thermique. Cette étape de mise en température a été réalisée sur un temps de simulation de 200 ps pour bien mettre en évidence l'influence de la température sur la cinétique de l'évolution de la macle.

5.3.1 Potentiel de Foiles

Pour ce potentiel, les différentes températures considérées sont 10 K, 100 K, 200 K, 300 K et 700 K. Pour les températures jusqu'à 300 K, on observe la disparition du facettage et la migration des deux ITBs au cours du temps de simulation. Sur la figure 5.7, on peut par exemple observer la migration des deux ITBs pour T = 300 K à différents instants (0, 50, 150 et 200 ps), et la disparition progressive du facettage. Lors de la migration, les surfaces des deux CTBs augmentent et l'ITB $(\bar{2}11)$ disparaît au profit de l'ITB $(1\bar{1}0)$. À plus haute température, par exemple à T = 700 K, on observe également la disparition du facettage, mais la distance de migration des ITBs semble plus courte qu'à 300 K (voir figure 5.8). La figure 5.9 représente la distance de migration en fonction du temps de simulation pour les cinq températures considérées. On observe sur la courbe correspondant à une température de 300 K l'augmentation de la distance de migration jusqu'à 70 ps. À partir de 70 ps on remarque un changement de pente. Ceci traduit une diminution de la vitesse de migration de l'ITB. La diminution de la vitesse de migration pourrait être liée à la disparition du facettage, mais ceci reste à confirmer. En comparant toutes les températures, on observe qu'à 700 K la distance de migration n'évolue presque pas tandis qu'à 200 K par exemple cette distance de migration augmente en fonction du temps. Ceci traduit un comportement anti-thermal des ITBs, c'est-à-dire que lorsque la température augmente la vitesse de migration de l'ITB diminue. Nous avons fait des tests de reproductibilité pour la température de 300 K, et pour différentes "graines" (attribution aléatoire des vitesses aux atomes à l'instant initial). Lors de ces tests on observe

toujours la migration de l'ITB, et l'évolution de la distance de migration en fonction du temps est similaire pour ces différents tests.

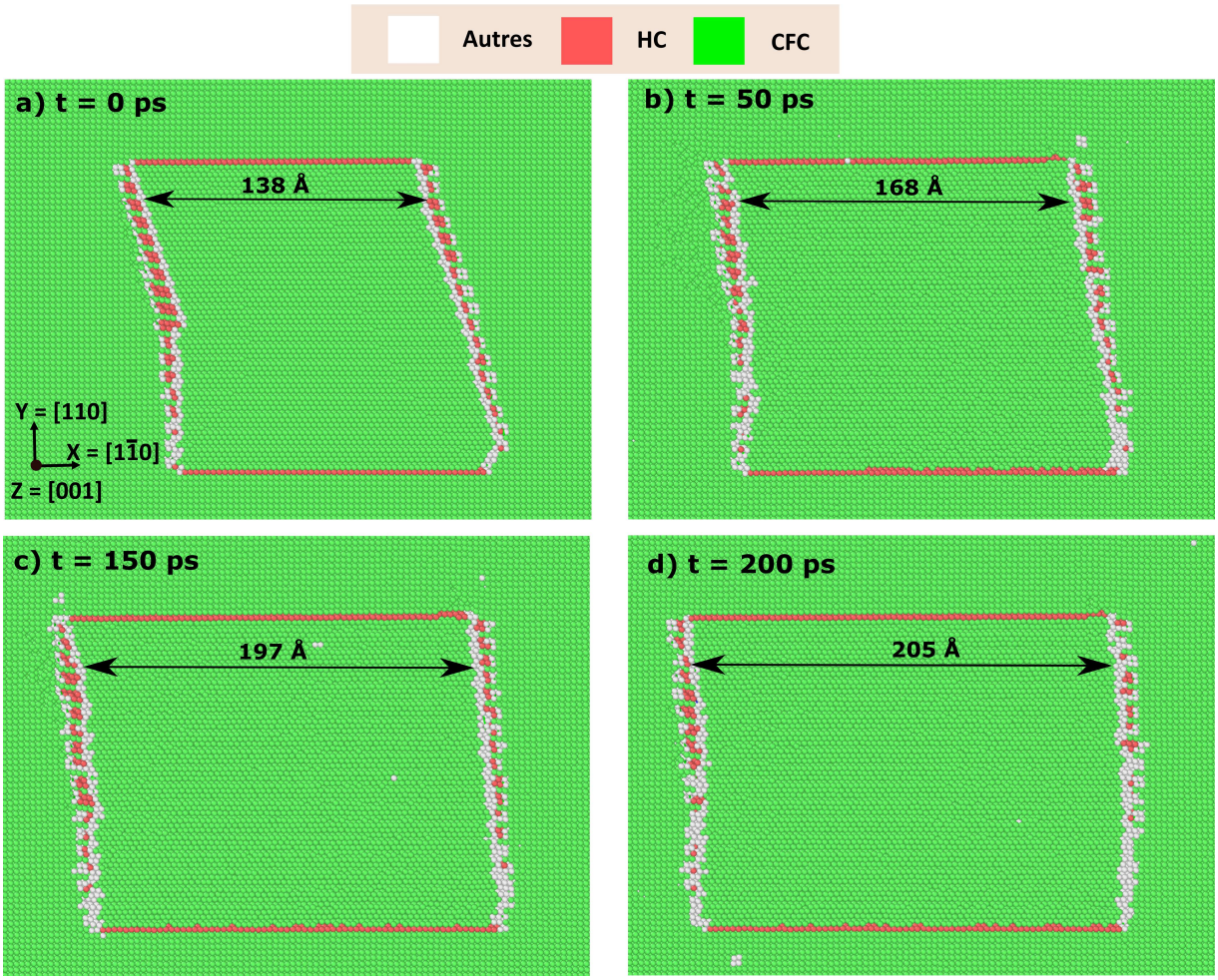


FIGURE 5.7 – Potentiel de Foiles : migration des deux ITBs en fonction du temps pour une température de 300 K à a) t = 0 ps, b) t = 50 ps, c) t = 150 ps et d) t = 200 ps.

5.3.2 Potentiel de Grochola

La figure 5.10 montre le comportement de la nano-macle dans le film mince en fonction du temps pour une température de 300 K pour le potentiel de Grochola. Contrairement au cas du potentiel de Foiles, aucune migration des ITBs n'est observée. Cependant les dislocations ayant participé à la formation de l'ESF lors de la relaxation bougent (mouvement coordonné de "va-et-vient" parallèle au plan de l'ESF) au gré de l'agitation thermique. Nous avons réalisé la même simulation pour une température de 10 K. Les résultats sont identiques à ceux à 300 K, c'est-à-dire qu'on n'observe pas de migration des deux ITBs.

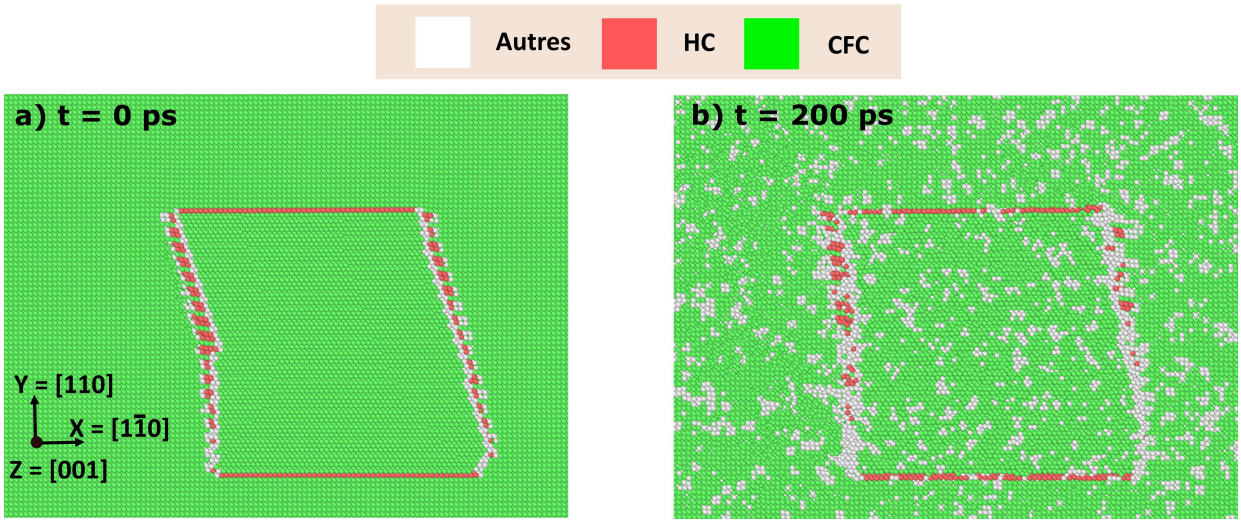


FIGURE 5.8 – Potentiel de Foiles : comportement des deux ITBs en fonction du temps pour une température de 700 K à a) t = 0 ps et b) t = 200 ps.

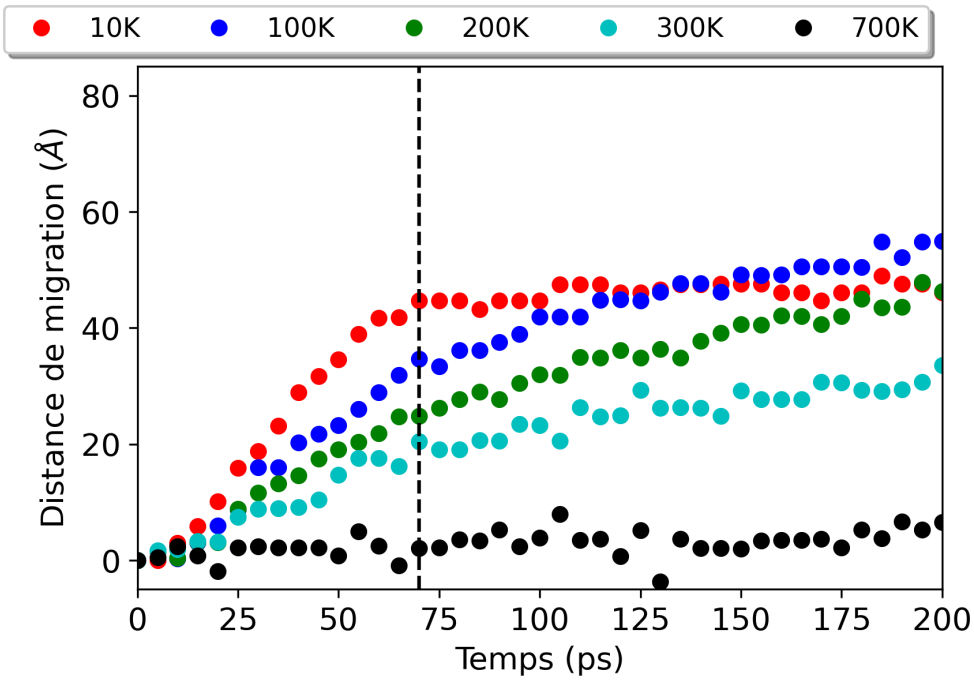


FIGURE 5.9 – Potentiel de Foiles : distance de migration de chaque ITB en fonction du temps pour différentes températures.

5.3.3 Discussion

Lors de la mise en température du film mince nano-maclé, on observe la migration des deux ITBs avec un comportement anti-thermal pour le potentiel de Foiles, tandis qu'avec le potentiel de Grochola, on n'observe aucune migration des deux ITBs. La migration de l'ITB

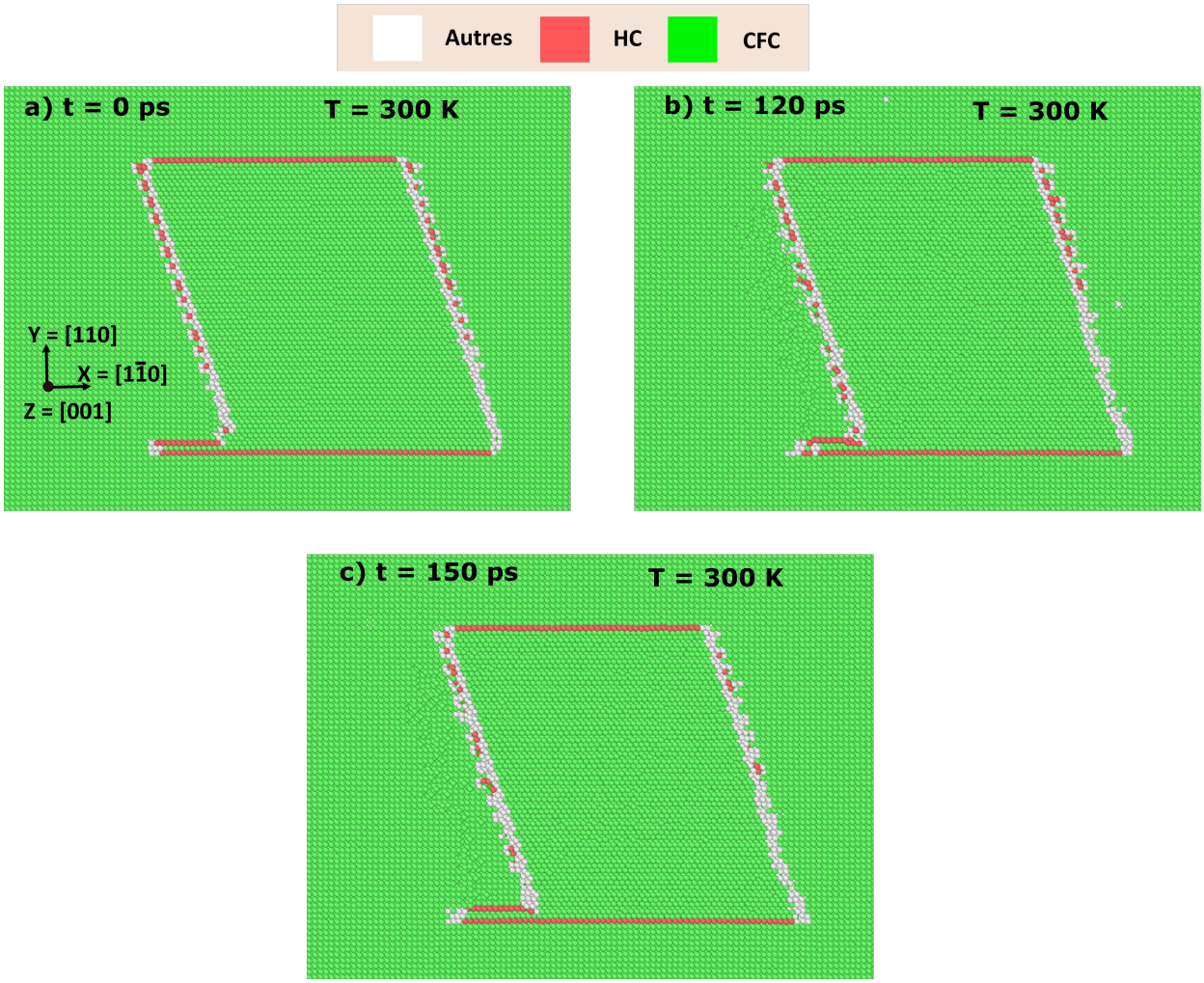


FIGURE 5.10 – Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle en fonction du temps pour une température de 300 K à a) t = 0 ps, b) t = 120 ps et c) t = 150 ps.

avait déjà été observée avec des simulations numériques et des expériences lorsque le matériau était mis en température [6, 7, 21, 88–91] (comme présenté dans le chapitre 1). Le comportement anti-thermal de l'ITB observé avec le potentiel de Foiles n'était pas attendu ici, mais ce comportement de l'ITB avait déjà été observé dans le nickel et le cuivre lors de simulations numériques en introduisant une force artificielle dans le système [94] (voir chapitre 1). La migration des ITBs étant liée au glissement des dislocations partielles de Shockley, la différence entre les deux potentiels n'est pas surprenante car le potentiel de Foiles donne une faible énergie de défaut d'empilement intrinsèque (4,8 mJ/m^2) tandis que le potentiel de Grochola donne une grande énergie de défaut d'empilement intrinsèque (42,6 mJ/m^2). Plus précisément, puisque lors de la migration de l'ITB, la surface du CTB augmente, cette migration pourrait être liée

Potentiel	M_{AS} [45]	M_J [48]	M_{BT} [150]	M_B [53]
Foiles	1,6630	1,6828	1,1018	1,000105
Grochola	1,1969	1,3034	0,8841	1,000000

TABLE 5.1 – Paramètres de maclabilité.

à l'énergie du CTB γ_{CTB}, laquelle est proportionnelle à γ_{ISF} ($\gamma_{CTB} \simeq 1/2\gamma_{ISF}$). Afin d'être plus général, nous avons évalué les paramètres de "maclabilité" (M) pour les deux potentiels à partir des différentes formes de M données par différents auteurs. Les valeurs de M sont présentées dans le tableau 5.1 (les formules utilisées pour déterminer les valeurs de M sont données dans l'annexe A). Rappelons tout d'abord que les paramètres M sont définis tels que plus leur valeur est élevée, plus le matériau est favorable au maclage, via le glissement de dislocations partielles de Shockley. Le tableau 5.1 montre clairement que, peu importe la forme de M, les valeurs du paramètre M données par le potentiel de Foiles sont plus grandes que celles données par le potentiel de Grochola. Le fait que les valeurs du paramètre de "maclabilité" soient plus grandes pour le potentiel de Foiles que pour le potentiel de Grochola, signifie que le matériau est plus favorable au maclage avec le potentiel de Foiles qu'avec le potentiel de Grochola. Les valeurs relatives des paramètres de "maclabilité" sont donc cohérentes avec l'observation de la migration des ITBs (maclage), et avec l'augmentation du volume de la macle avec le potentiel de Foiles et pas avec le potentiel de Grochola. Nous précisons que les tests de reproductibilité des résultats (pour l'influence de la température) ont été faits uniquement avec le potentiel de Foiles comme mentionné ci-dessus.

Afin de vérifier si les CLP ont une influence sur la migration des ITBs observée avec le potentiel de Foiles, nous avons également considéré le même système, mais cette fois en introduisant des surfaces libres suivant la direction X. Dans ce cas, on observe toujours la migration des ITBs, et lorsque les ITBs se rapprochent des surfaces, la vitesse de migration des ITBs augmente. On a donc une attraction des ITBs par les surfaces. Une autre configuration des deux ITBs sans jonction avec les CTBs, similaire au système étudié dans le chapitre 4 avec des CLP suivant toutes les directions, mais cette fois-ci en faisant une relaxation de la boîte de simulation a également été effectuée avec le potentiel de Foiles pour une température de 300 K. Aucune migration des ITBs n'a été observée, ce qui met en évidence le rôle des jonctions dans la migration des ITBs.

Dans la suite, pour la déformation du film mince avec la nano-macle de taille finie nous avons utilisé le potentiel de Grochola car il permet d'atteindre un état d'équilibre du film mince en température. Notons également que les valeurs de γ_{ISF} et γ_{CTB} données par le potentiel de Grochola sont relativement proches des valeurs données par les calculs *ab initio* et des valeurs expérimentales (valeurs données dans les chapitres 2 et 3). Pour ces raisons, nous pensons que ce potentiel est plus approprié pour cette étude que celui de Foiles. La mise en température avant déformation a été limitée à 50 ps parce que c'est un temps suffisant pour relaxer toutes les contraintes thermiques générées par la température (cela signifie que les pressions sur les faces de la boîte de simulation sont nulles).

5.4 Déformation du film mince nano-maclé

5.4.1 Procédure

Nous avons appliqué une déformation jusqu'à 4 % en traction suivant la direction Y = [110] identique à celle considérée expérimentalement. La déformation est appliquée de façon homogène au système avec une vitesse de déformation $\dot{\varepsilon} = 10^8\ s^{-1}$. Cette vitesse de déformation est très grande comparée à celles utilisées expérimentalement ($\dot{\varepsilon} \sim 10^{-4}\ s^{-1}$), mais typique de la dynamique moléculaire. En effet, les échelles de temps accessibles en dynamique moléculaire (de l'ordre de la nanoseconde pour les tailles de système que nous considérons), et la nécessité d'atteindre des déformations suffisantes pour étudier la plasticité, imposent ces grandes vitesses de déformation. La figure 5.11 représente la contrainte en fonction de la déformation suivant la direction Y = [110]. Dans la suite nous allons décrire le comportement du film mince nano-maclé à différentes étapes de la déformation.

5.4.2 Description des résultats

Entre 0 % et 0,3 % de déformation, on observe le glissement des dislocations partielles de Shockley de vecteur de Burgers $\overrightarrow{\delta A} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$ et $\overrightarrow{\delta B} = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ dans deux plans adjacents, qui induisent la disparition du défaut d'empilement extrinsèque (figure 5.12.a-b) formé lors de la relaxation à très basse température (figure 5.6). Au même moment, le bout de dislocation par-

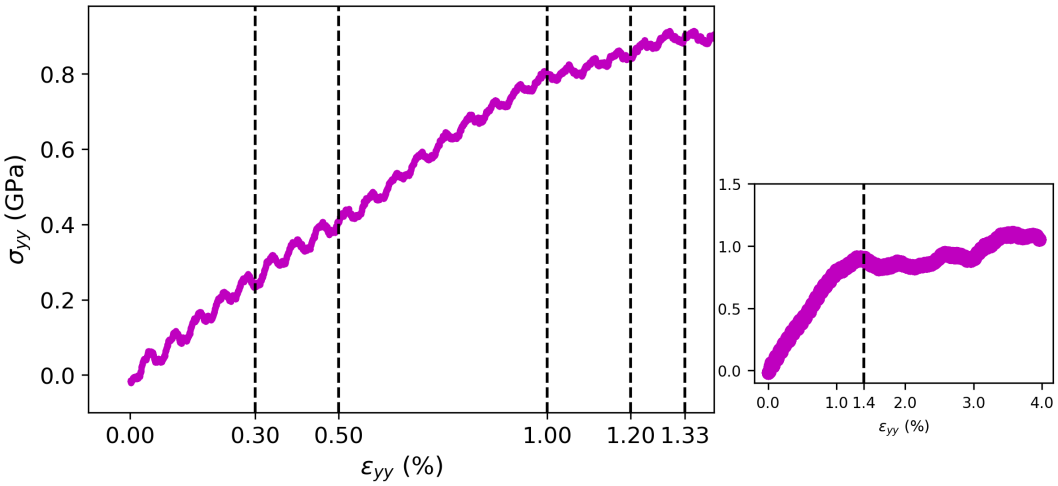


FIGURE 5.11 – Courbe de la contrainte en fonction de la déformation d'un film mince d'or nano-maclé. La petite figure à droite représente l'essai de déformation jusqu'à 4 %. La grande figure à gauche correspond à la partie analysée en détail dans cette étude. Les lignes en pointillé verticales délimitent les différents domaines qui sont discutés dans le texte.

tielle de Shockley stocké après minimisation (voir la partie encerclée sur la figure 5.6.d) dont le vecteur de Burgers est $\overrightarrow{C\delta}$, commence à glisser le long du même CTB (CTB 1) (figure 5.12.c). Le système de glissement lié à la dislocation $C\delta$ a le plus grand facteur de Schmid (voir tableau 5.2). Entre 0,3 % et 0,5 % de déformation, cette dislocation $C\delta$ continue à glisser en maclant le cristal (augmentation de l'épaisseur de la macle d'un plan atomique) (figure 5.12.b-f). Ce maclage s'effectue uniquement du côté du CTB 1 (figure 5.12.b-d), le CTB 2 n'étant le lieu d'aucun mécanisme de plasticité dans cet intervalle de déformation.

Entre 0,50 % et 1,00 % de déformation, on observe le démaclage de deux plans atomiques du cristal du côté du CTB 2 (figure 5.13.a) dû au glissement le long de ce CTB des dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers $\overrightarrow{A\delta} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ et $\overrightarrow{B\delta} = \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ dans deux plans adjacents, tandis que le maclage d'un plan atomique observé précédemment du côté du CTB 1 est terminé. Entre 1,00 % et 1,33 % de déformation, on observe également le démaclage de deux plans atomiques du côté du CTB 1 et du CTB 2 (figure 5.13.b-e) dû au glissement de dislocations partielles de Shockley δA et δB. A partir de 1,33 % de déformation, on observe du côté du CTB 2 la formation d'un défaut d'empilement intrinsèque à gauche de la jonction CTB/ITB par le glissement d'une dislocation partielle de Shockley δC (figure 5.13.e). Cette dislocation fait probablement suite au glissement concomitant des deux dislocations partielles

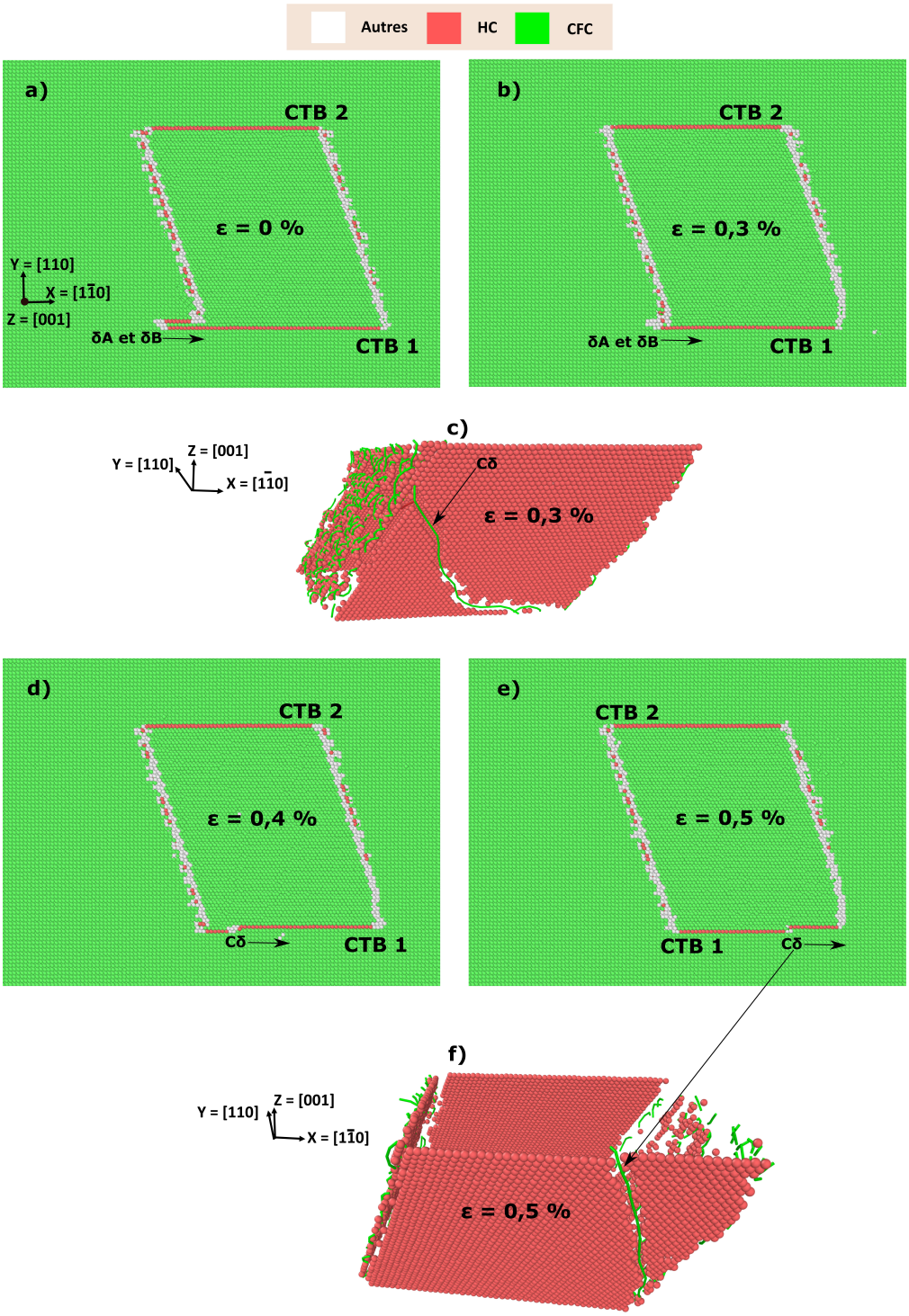


FIGURE 5.12 – Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle dans un film mince soumis à une déformation de traction selon [110] de 0,00 à 0,50 % et observation du glissement des dislocations partielles de Shockley.

$\overrightarrow{A\delta}$ et $\overrightarrow{B\delta}$ dans deux plans adjacents le long du CTB 2.

Entre 1,33 % et 1,40 % de déformation, on observe la formation d'un défaut d'empilement intrinsèque du côté du CTB 1 de façon similaire à celui du CTB 2. Les deux défauts d'empilement intrinsèques créés au niveau des jonctions CTBs/ITBs se séparent ensuite des CTB via le glissement de dislocations parfaites dissociées (figures 5.13.f et 5.13.g). Du côté du CTB 1, les dislocations partielles de Shockley de tête et de queue ont respectivement pour vecteur de Burgers $\overrightarrow{C\delta} = \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$ et $\overrightarrow{\delta A} = \frac{1}{6}[1\bar{2}1]$. Du côté du CTB 2, les dislocations partielles de Shockley de tête et de queue ont respectivement pour vecteur de Burgers $\overrightarrow{\delta C} = \frac{1}{6}[11\bar{2}]$ et $\overrightarrow{A\delta} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$.

Les systèmes de glissement liés aux dislocations parfaites (CA et AC) dissociées ont également des facteurs de Schmid élevés (voir tableau 5.2). La distance de dissociation théorique d'une dislocation parfaite en deux dislocations partielles de Shockley est donnée par [32] (page 315, équation 10-15) :

$$d_{th} = \frac{\mu b^2}{16\pi\gamma_{ISF}} \tag{5.1}$$

Pour les dislocations parfaites CA et AC qui se sont dissociées, la distance théorique vaut $d_{th} = 10{,}1$ Å. La distance d_1 trouvée avec les simulations numériques pour la dislocation parfaite CA du côté du CTB 1 est comprise entre 2,7 et 71,5 Å (figure 5.13.g). Pour la dislocation parfaite AC, la distance de dissociation trouvée avec les simulations numériques est comprise entre 2,7 et 62,6 Å (figure 5.13.g). On donne les intervalles de ces distances de dissociation parce que le défaut d'empilement a une forme trapézoïdale (voir figure 5.13). On remarque que la distance de dissociation théorique est comprise entre les valeurs des distances de dissociation obtenues à partir des simulations numériques. Lors de cet essai de déformation, aucune évolution de l'épaisseur de la phase 9R n'a été observée.

Au-delà de 1,4 % de déformation, on observe que les dislocations parfaites dissociées qui se sont formées à partir des jonctions CTBs/ITBs vont sortir de la boîte et du fait des CLP revenir par la face opposée de la boîte, et repasser sur les CTBs. Ce comportement du matériau est une conséquence directe des conditions aux limites périodiques et s'éloigne d'un comportement réaliste du matériau, raison pour laquelle nous ne les présenterons pas en détail et nous ne les discuterons pas dans ce manuscrit.

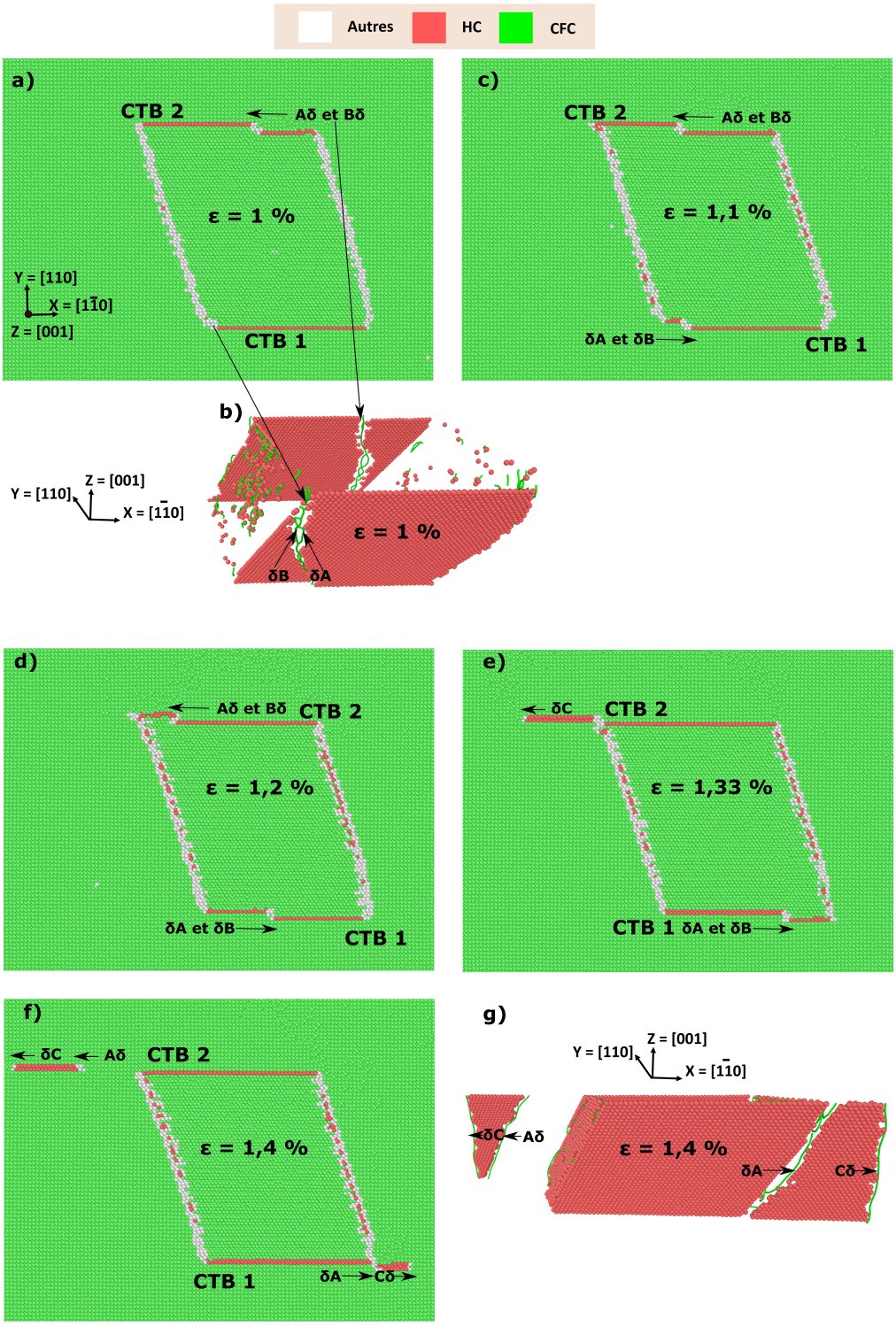


FIGURE 5.13 – Potentiel de Grochola : comportement de la nano-macle dans un film mince soumis à une déformation de traction selon [110] de 1 % à 1,4 % et observation du glissement des dislocations partielles de Shockley.

Direction de la contrainte appliquée	Plan de glissement	Vecteur de Burgers	Facteur de Schmid
[110]	(111)	$\overrightarrow{\delta C} = 1/6[11\bar{2}]$	0,47
[110]	(111)	$\overrightarrow{\delta A} = 1/6[1\bar{2}1]$	0,24
[110]	(111)	$\overrightarrow{\delta B} = 1/6[\bar{2}11]$	0,24
[110]	(111)	$\overrightarrow{BA} = 1/2[1\bar{1}0]$	0
[110]	(111)	$\overrightarrow{CA} = 1/2[0\bar{1}1]$	0,41
[110]	(111)	$\overrightarrow{CB} = 1/2[\bar{1}01]$	0,41

TABLE 5.2 – Tableau récapitulatif des facteurs de Schmid calculés pour la direction de traction [110] et le plan de glissement (111).

5.4.3 Discussion

Lors de la traction avec le potentiel de Grochola, nous avons premièrement observé le maclage via le glissement de la dislocation $C\delta$ le long du CTB 1, ce qui est le mécanisme inverse de celui observé lors de la relaxation quasi-statique (voir figure 5.6). Cependant, on observe majoritairement du démaclage via le glissement coordonné des dislocations δA et δB le long du CTB 1, et $A\delta$ et $B\delta$ le long du CTB 2. On observe également la nucléation des dislocations parfaites dissociées CA et AC, respectivement du côté des CTB 1 et CTB 2.

Nous avons mentionné précédemment que le type de jonction CTB-ITB dépend de la position du CTB. Cette position du CTB n'est pas toujours la même car le CTB peut être situé au niveau des dislocations δA, δB ou δC. Par ailleurs, nous avons vu que les mécanismes observés lors du test de traction proviennent du glissement des dislocations situées au niveau des jonctions. Ceci signifie que ces mécanismes sont liés aux types de jonctions CTBs-ITBs.

Les différents mécanismes observés lors de la traction (avant 1,4 % et l'influence artefactuelle des CLP), sont liés au glissement de dislocations situées à l'interface de l'ITB et déjà présentes avant le début du test de déformation. On peut donc dire que la contrainte appliquée au cristal n'est pas à l'origine de la nucléation de ces dislocations dans le film mince et supposer que la vitesse de déformation a peu d'influence sur leur glissement le long des CTBs, puisque ce glissement intervient dès le début de l'essai de traction. Cependant la contrainte appliquée est peut-être à l'origine du détachement de la jonction des dislocations parfaites dissociées.

5.5 Conclusion

Nous avons étudié un film mince d'or nano-maclé (construit sur la base des échantillons expérimentaux) avec des simulations atomistiques en utilisant les potentiels de Foiles et de Grochola. Dans un premier temps, la relaxation quasi-statique du film mince nano-maclé a été faite avec les deux potentiels. Avec le potentiel de Foiles on observe alors le facettage de l'ITB $(\bar{2}11)$ en deux parties, dont une partie est l'ITB $(\bar{2}11)$ et l'autre partie se rapproche de l'ITB $(\bar{1}10)$ (comme observé dans [5], voir chapitre 1 page 27). Avec le potentiel de Grochola on observe le démaclage et la formation d'un défaut d'empilement extrinsèque. Les phénomènes observés avec les deux potentiels lors de la relaxation quasi-statique sont liés au glissement des dislocations partielles de Shockley. Par ailleurs l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque donnée par le potentiel de Grochola est 8 fois plus grande que celle donnée par le potentiel de Foiles, mais les barrières d'énergie données par les deux potentiels pour qu'une dislocation partielle de Shockley puisse glisser sont approximativement les mêmes. Ceci peut expliquer le glissement des dislocations partielles observé avec les deux potentiels. Néanmoins la formation du défaut d'empilement extrinsèque observé avec le potentiel de Grochola et pas avec le potentiel de Foiles est très surprenante car l'énergie de défaut d'empilement extrinsèque donnée par le potentiel de Grochola est environ 9 fois plus grande que celle donnée par le potentiel de Foiles.

Dans un second temps, le film mince nano-maclé a été mis en température avec les deux potentiels. Avec le potentiel de Foiles on observe alors la migration de l'ITB facetté et un comportement anti-thermal de cet ITB : lorsque la température augmente la vitesse de migration de l'ITB diminue. Avec le potentiel de Grochola, en revanche, on n'observe pas de migration de l'ITB $(\bar{2}11)$. Il faut noter que le comportement anti-thermal de l'ITB avait déjà été mentionné dans la littérature. L'observation de la migration des ITBs avec le potentiel de Foiles et pas avec le potentiel de Grochola peut être rationalisé avec les paramètres de maclabilité, tous plus grands pour le potentiel de Foiles que pour le potentiel de Grochola, ce qui peut expliquer le fait que l'ITB migre avec le potentiel de Foiles et pas avec le potentiel de Grochola.

Enfin le film mince nano-maclé a été déformé en traction. Pour cet essai de déformation, le potentiel utilisé est le potentiel de Grochola car il permet d'obtenir un état d'équilibre du système avec la nano-macle en température. Au cours de la traction, on observe du maclage et du démaclage via le glissement le long des CTBs des dislocations partielles de Shockley

initialement présentes dans l'ITB. On observe également le glissement de dislocations parfaites dissociées en dislocations partielles de Shockley, qui se sont détachées de la jonction CTB/ITB. Nous supposons que la structure de la jonction joue un rôle important dans les mécanismes observés lors de la traction.

Rappelons que ces essais numériques constituent un travail préliminaire et nécessitent plus d'analyses. Pour un travail futur, le comportement anti-thermal de l'ITB observé devrait être étudié en détails. Il faudrait introduire des surfaces suivant la direction X = $[1\bar{1}0]$ avant déformation afin d'éliminer l'effet des CLP suivant cette direction. L'étude de la déformation pour différentes géométries de nano-macles observées expérimentalement dans les films minces (figure 5.5) pourrait faire l'objet d'une suite à ce travail. L'influence des jonctions CTBs-ITBs et notamment la structure de la jonction, sur le comportement du film mince, devrait être également investiguée.

Dans le chapitre 6 nous présenterons les résultats de la traction des échantillons expérimentaux de films minces nano-maclés à partir d'expériences *in-situ* sous rayonnement synchrotron. Les résultats seront comparés et discutés par rapport à ceux que nous venons de présenter dans ce chapitre 5.

Chapitre Six

Étude expérimentale

Sommaire

6.1 Méthode expérimentale 134

6.1.1 Synthèse des échantillons 134

6.1.2 Acquisition des figures de pôles 135

6.1.3 Essais mécaniques 137

6.2 Résultats expérimentaux 138

6.2.1 Déformation du film mince 139

6.2.2 Évolution du volume maclé en déformation *in-situ* suivant la direction [110] : figures de pôles {111} 141

6.2.2.1 Figures de pôles {111} théorique et expérimentales 141

6.2.2.2 Évolution suivant l'angle ψ 143

6.3 Discussion 144

6.4 Conclusion 151

Les films minces d'or monocristallins nano-maclés étudiés dans ce travail sont élaborés à l'institut Pprime. Nous nous sommes intéressés à l'or parce qu'il est inerte chimiquement et possède de très bonnes propriétés électriques. Ceci fait de lui un matériau modèle avec beaucoup d'applications. Nous avons effectué des expériences (à la source de rayonnement synchrotron SOLEIL) de déformation *in-situ* afin d'étudier le comportement des macles à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Ceci s'est fait sur la ligne DiffAbs (ligne utilisée pour des expériences de diffraction et d'absorption), pour différentes épaisseurs d'échantillon et différentes directions de traction.

L'objectif de cette partie est de caractériser les propriétés mécaniques des films minces d'or monocristallins nano-maclés supportés par des substrats polymériques. Des essais de traction suivant les directions [100] et [110] ont été réalisés. Nous n'avons observé aucune influence sur l'évolution du volume de macle diffractant lors de la traction suivant la direction [100] comme dans la littérature [57]. Dans ce chapitre, les résultats seront donc uniquement présentés pour la traction *in-situ* suivant la direction [110] sous rayonnement synchrotron pour deux épaisseurs. Nous nous attendions à ce que le film fin se déforme davantage par maclage que le film épais [54, 151]. Ce travail permet de compléter les précédents travaux de J. Drieu La Rochelle et al [57] avec l'effet de l'épaisseur. Dans ce chapitre, nous allons présenter la méthode utilisée en section 1 et les résultats en section 2. Plusieurs scénarios utilisés pour expliquer le comportement des macles en traction seront discutés dans la section 3. Ensuite une comparaison entre les résultats issus des simulations numériques présentés dans le chapitre 5 et les résultats obtenus expérimentalement sera faite dans la section 3, avant de conclure dans la section 4.

6.1 Méthode expérimentale

6.1.1 Synthèse des échantillons

Les films minces étudiés sont déposés sur un substrat. Le substrat utilisé est du NaCl ; il est obtenu à partir d'un barreau monocristallin de $10\times10\times50$ mm^3 orienté {100} sur chaque face. Ce monocristal est clivé au dernier moment pour éviter les contaminations. La surface du substrat est de 10×10 mm^2. Les substrats obtenus sont rapidement placés dans EVASION, le bâti utilisé pour l'élaboration des films minces (voir figure 6.1), et ensuite mis en température à 400 °C durant 2 heures pour une reconstruction thermique de la surface clivée. La température de dépôt est également de 400 °C. Les échantillons sont synthétisés par méthode PVD (*Physical Vapor Deposition*), en utilisant la pulvérisation ionique avec l'argon qui est ionisé puis projeté sur une cible d'or. Les particules d'or extraites par l'argon sont déposées sur le substrat. Une fois élaborés, ces films sont transférés sur Kapton® pour être déformés. Le film mince a une bonne adhérence sur le Kapton. Pour cette étude, nous avons élaboré des films minces de 55 et 165 nm. La figure 6.2 présente des images de microscopie électronique en transmission (MET) d'échantillons de films minces d'or monocristallins nano-maclés. Le contraste noir sur

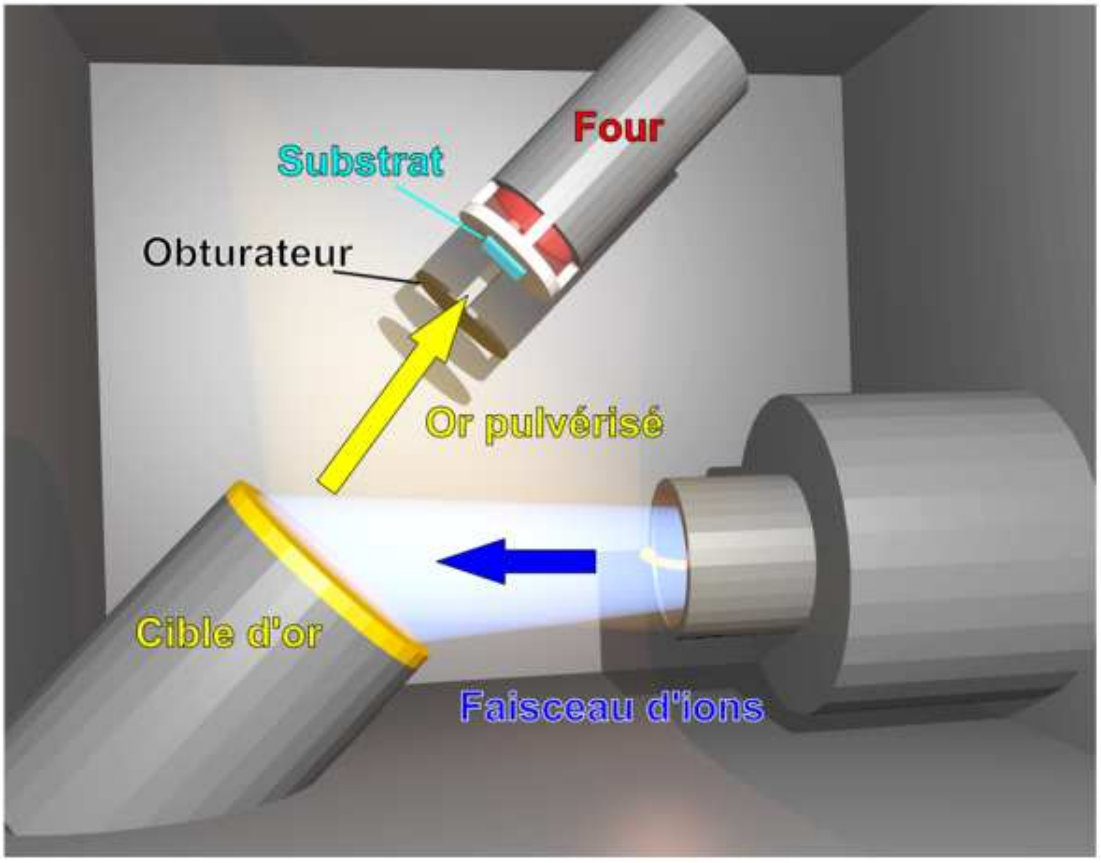


FIGURE 6.1 – Bâti de dépôt par pulvérisation ionique : EVASION. Le principe de la pulvérisation consiste à envoyer un faisceau d'ions d'argon sur une cible d'or. Les particules d'or sont ensuite éjectées par le faisceau d'ions et pulvérisées sur le substrat (NaCl). Figure extraite de [57].

cette figure correspond aux macles. La figure 6.2.a est une vue plane, tandis que la figure 6.2.b est une vue transverse. La figure 6.2.b présente deux images obtenues pour deux conditions de diffraction différentes. Les deux images avec les conditions de diffraction (200) et (111) permettent d'identifier les macles traversantes.

6.1.2 Acquisition des figures de pôles

Les échantillons sont analysés à l'aide de la diffraction des rayons X sous rayonnement synchrotron avec une taille de faisceau de 316 × 271 μm^2 et une énergie E = 9,00 keV. La ligne DiffAbs est équipée d'un détecteur Xpad S140 (240 × 560 pixels hybrides de 130 × 130 μm^2). L'objectif est de suivre l'évolution du volume maclé lors de la traction. Nous utilisons les figures

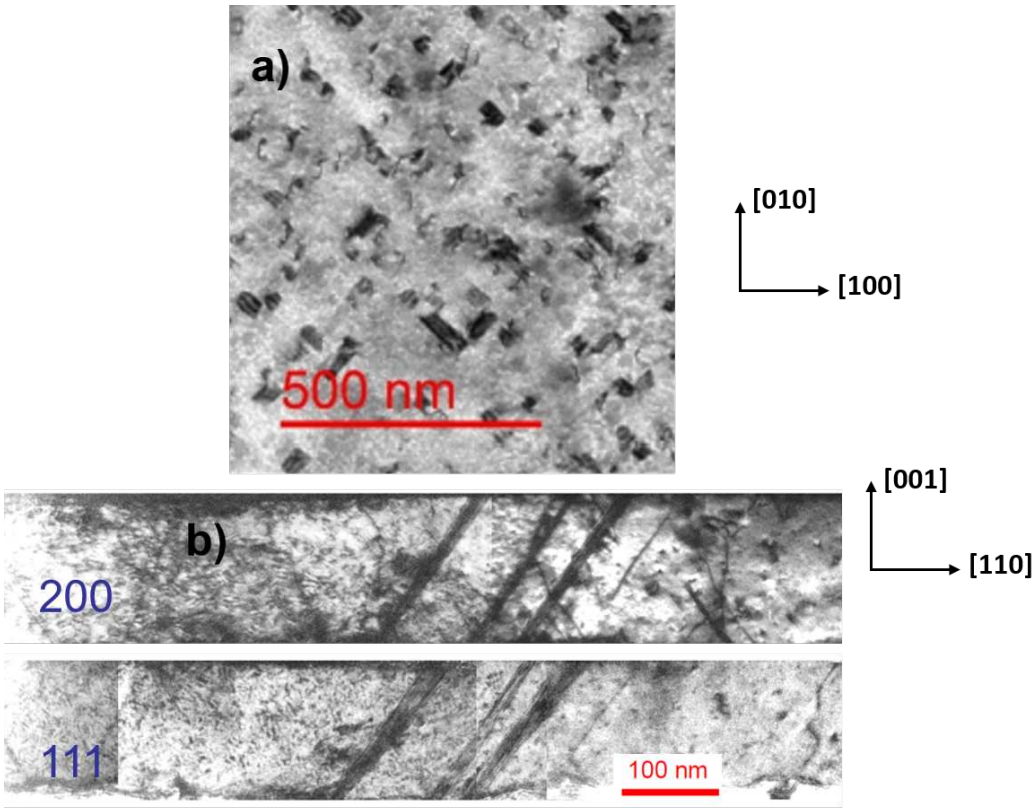


FIGURE 6.2 – a) Vue plane (en champ clair). Figure extraite de [57]. b) Vue transverse d'un échantillon de film mince d'or nano-maclé obtenue à l'aide du MET. Mode d'imagerie en champ sombre sur les pics (200) et (111). Le contraste noir correspond aux macles. Sur l'image avec la condition de diffraction (200), on met en évidence les macles et les dislocations (lignes de contraste noir), alors que sur l'image avec la condition de diffraction (111) on met en évidence uniquement les macles.

de pôles pour évaluer les variations de volume de macle au cours des essais de traction. Une figure de pôles s'effectue à $\theta/2\theta$ constant pour ne sonder qu'une seule distance interréticulaire ($2d_{hkl}sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$)[1]. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux familles de plans {111} correspondant à $2\theta = 34°$ et {220} correspondant à $2\theta = 57°$. On définit l'angle ϕ comme étant l'angle de la rotation autour de la normale à la surface de l'échantillon, appelé azimut, et ψ l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et le vecteur $\mathbf{q}_{hkl}$ (où $\mathbf{q}_{hkl}$ est la normale aux plans $\{hkl\}$ sondés), appelé déclinaison (figure 6.3.a). En faisant une série de mesures suivant ϕ, couplée à une suite de positions en ψ, on parvient à sonder toutes les orientations possibles d'une famille de plans dans un échantillon. Le résultat nous donne une carte à deux dimensions de l'intensité mesurée à chaque point (ϕ,ψ), représentée sur une projection stéréographique. L'acquisition d'une figure de pôles dure une trentaine de minutes. La machine de traction biaxiale (figure 6.3.a) [152] utilisée est placée sur la ligne DiffAbs (figure 6.3.b) pour effectuer la déformation des films d'or sur Kapton (éprouvette en forme de croix comme montré sur la figure 6.3.a).

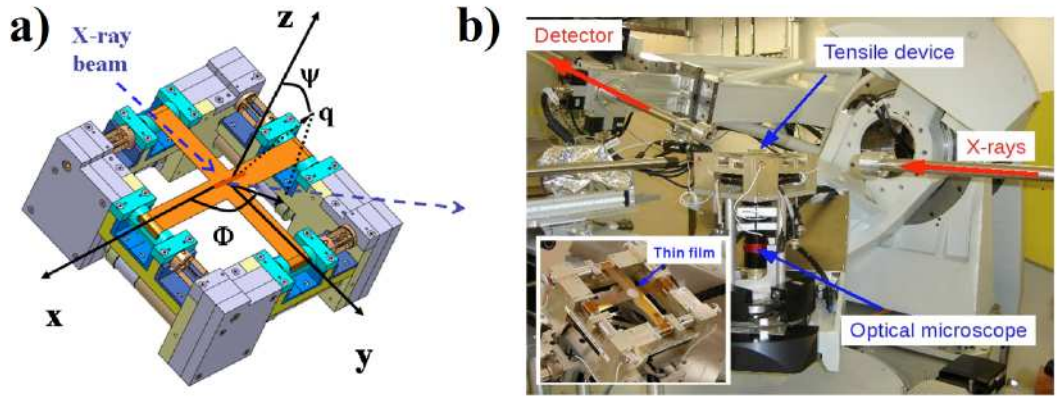


FIGURE 6.3 – a) Machine de traction biaxiale avec une éprouvette en Kapton. b) Position de la machine de traction sur la ligne DiffAbs. Figure extraite de [152]

6.1.3 Essais mécaniques

Au cours de cette expérience, nous avons effectué des essais de déformation uniaxiale en utilisant une machine de traction biaxiale. Nous avons appliqué une déformation 4 fois plus

1. h, k et l sont les indices des plans sondés. θ_{hkl}, d_{hkl} et λ sont respectivement l'angle de Bragg, la distance interréticulaire et la longueur d'onde des rayons X. n est un entier.

grande dans une direction que dans l'autre afin de réaliser cet essai de déformation uniaxiale. La machine de traction biaxiale permet de réaliser un test de traction uniaxiale : on effectue de grands pas de déplacement dans la direction principale de traction, et de faibles pas de déplacement dans la direction perpendiculaire afin d'annuler l'effet Poisson suivant cette direction perpendiculaire. La figure 6.4 montre, pour chaque épaisseur, une courbe de déformation (chargement et déchargement) en noir suivant la direction [110] et une autre courbe de déformation en gris, quasi nulle, suivant la direction $[1\bar{1}0]$. La déformation quasi nulle suivant la direction $[1\bar{1}0]$ permet de supposer qu'il s'agit bien d'un essai de traction uniaxiale suivant [110]. L'essai de déformation est séquentiel par période de 1 h de temps (durée d'acquisition des figures de pôles (111) et (220)), et la vitesse de déformation est de 0,06 % s^{-1} dans la partie du Kapton où se trouve le film mince. La déformation macroscopique est mesurée à l'aide de la corrélation d'images numériques. Le principe consiste à enregistrer au cours de l'expérience la face arrière du Kapton sur laquelle de la peinture blanche est déposée de manière irrégulière (mouchetis). L'évolution du mouchetis permet d'obtenir une carte de déformation macroscopique dans le plan, et puisque cette dernière est homogène à l'endroit du film mince, on peut en prendre la valeur moyenne. Dix images [2] sont enregistrées avant et après la figure de pôles pour chaque pas de déformation. Dans un premier temps nous avons effectué un chargement jusqu'à 4 % de déformation pour les deux épaisseurs et ensuite un déchargement jusqu'à une déformation résiduelle de 1,8 % et 1,6 % respectivement pour les films d'épaisseur 55 et 165 nm. L'essai sur le film mince de 55 nm d'épaisseur comporte 25 incréments de déformation lors de la charge et 7 lors de la décharge, tandis que l'essai sur le film mince de 165 nm d'épaisseur comporte 19 incréments lors de la charge et 9 lors de la décharge.

6.2 Résultats expérimentaux

Au synchrotron SOLEIL, des expériences de déformation uniaxiale *in situ* ont été effectuées afin d'étudier le comportement des macles. Les figures de pôles obtenues à partir de la DRX ont permis de suivre l'évolution de l'intensité du volume de macles en fonction de la déformation macroscopique en traction et en relâchement. Des coupes suivant ϕ et ψ ont été faites afin de

2. Plusieurs images ont été prises afin d'avoir une moyenne.

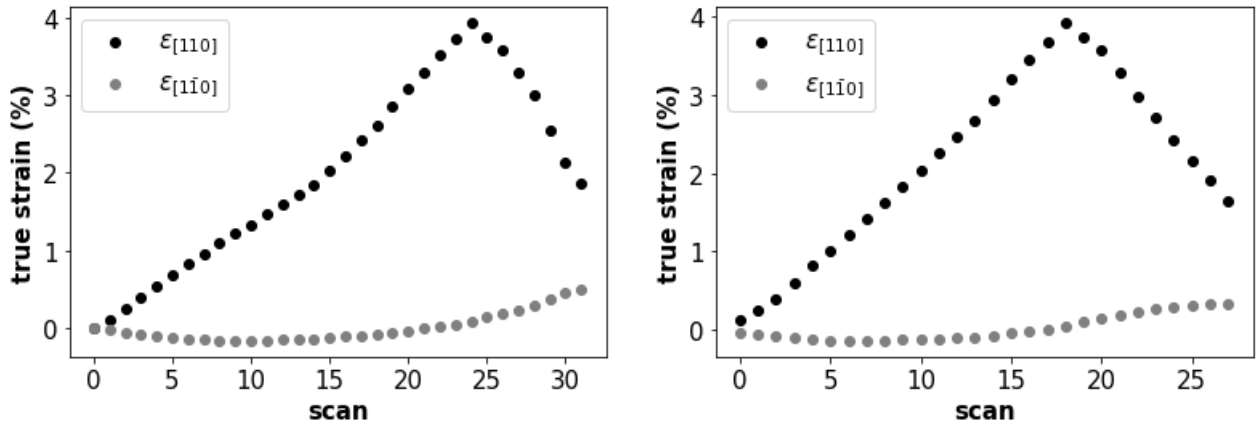


FIGURE 6.4 – Déformations macroscopiques par traction (de l'éprouvette) dans les directions [110] et $[1\bar{1}0]$, obtenues par corrélation d'images numériques pour des échantillons d'épaisseurs a) 55 nm et b) 165 nm. Nous interprétons ces essais comme des essais de déformation uniaxiale.

mieux quantifier cette évolution du volume maclé.

6.2.1 Déformation du film mince

Lorsqu'on déforme le film mince nano-maclé, cela induit une évolution des distances interréticulaires qui se traduit par un déplacement de la position des pics de Bragg. L'évolution des pics de diffraction suivant la direction 2θ peut être observée à l'aide du détecteur 2D présent sur la ligne DiffAbs. Pour une famille de plans $\{hkl\}$ donnée, la loi de Bragg ($2d_{hkl}sin(\theta_{hkl}) = n\lambda$, avec $n = 1$ et $\lambda = 0{,}1381$ nm pour ce travail) relie les angles de diffraction θ_{hkl} aux distances interréticulaires d_{hkl} considérées comme jauges de la déformation. La déformation dans le film mince pour une famille de plans $\{hkl\}$ donnée définie par les angles ϕ et ψ est

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} = ln\left(\frac{d_{\phi\psi}}{d_{\phi\psi}^0}\right) = ln\left(1 + \frac{d_{\phi\psi} - d_{\phi\psi}^0}{d_{\phi\psi}^0}\right) \tag{6.1a}$$

$d_{\phi\psi}^0$ et $d_{\phi\psi}$ et $\theta_{\phi\psi}$ étant les distances interréticulaires dans l'état initial (exposant 0) et dans l'état sous contrainte externe. En effectuant un développement limité à l'ordre 1, on obtient

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} \simeq \frac{d_{\phi\psi} - d_{\phi\psi}^0}{d_{\phi\psi}^0} \tag{6.1b}$$

puis, à partir de la loi de Bragg $d_{hkl} = \dfrac{\lambda}{2sin(\theta_{hkl})}$ on a

$$\varepsilon_{\phi\psi}^{hkl} \simeq \frac{\sin(\theta_{\phi\psi}^{0}) - \sin(\theta_{\phi\psi})}{\sin(\theta_{\phi\psi})} \tag{6.1c}$$

$\theta_{\phi\psi}^{0}$ et $\theta_{\phi\psi}$ étant les angles de diffraction dans l'état initial (exposant 0) et dans l'état sous contrainte externe.

La figure 6.5 montre la déformation $\varepsilon_{[001]}$ en fonction de la déformation macroscopique $\varepsilon_{[110]}$ (mesurée avec la corrélation d'images numériques) pour les deux épaisseurs de films minces. Pour déterminer la déformation $\varepsilon_{[001]}$, les plans (002) parallèles à la surface, sont sondés (à $\psi = 0°$). Lors de la charge, la déformation $\varepsilon_{[001]}$ est négative parce que les plans (002) se rapprochent. La ligne en pointillé sur la figure 6.5 représente la pente élastique du film fin. Cette pente élastique est tracée à partir des trois premiers points de la courbe en point rouge. Nous utiliserons également cette ligne en pointillé pour définir la pente élastique du film épais. Nous observons que entre 0 et environ 0,2 % de déformation macroscopique, la déformation $\varepsilon_{[001]}$ du film épais augmente en valeur absolue. Pour le fil fin, la déformation $\varepsilon_{[001]}$ augmente en valeur absolue entre 0 et environ 0,4 % de déformation macroscopique. Ceci signifie que le film fin a un domaine élastique plus grand que le film épais. Le film fin a donc une plus grande limite d'élasticité que le film épais. A partir d'environ 0,2 % de déformation macroscopique, le film épais entre dans le domaine plastique et sa déformation $\varepsilon_{[001]}$ reste quasi-constante jusqu'à environ 4 % de déformation macroscopique. Quant au film fin, au delà de 0,4 % de déformation macroscopique, il entre dans le domaine plastique et sa déformation $\varepsilon_{[001]}$ diminue en valeur absolue puis reste quasi-constante jusqu'à une valeur de déformation macroscopique d'environ 4 %. Lorsqu'on relâche le système, le film fin se comprime faiblement et sa déformation $\varepsilon_{[001]}$ ne revient pas à 0. Le film épais quant à lui se comprime fortement lors de la décharge et sa déformation $\varepsilon_{[001]}$ ne revient pas non plus à 0. Il faut noter que lorsqu'on relâche le système, le Kapton ne se comprime pas car la déformation maximale appliquée au système est inférieure à sa limite d'élasticité, ce qui veut dire que le Kapton reste dans le domaine élastique durant toute l'expérience.

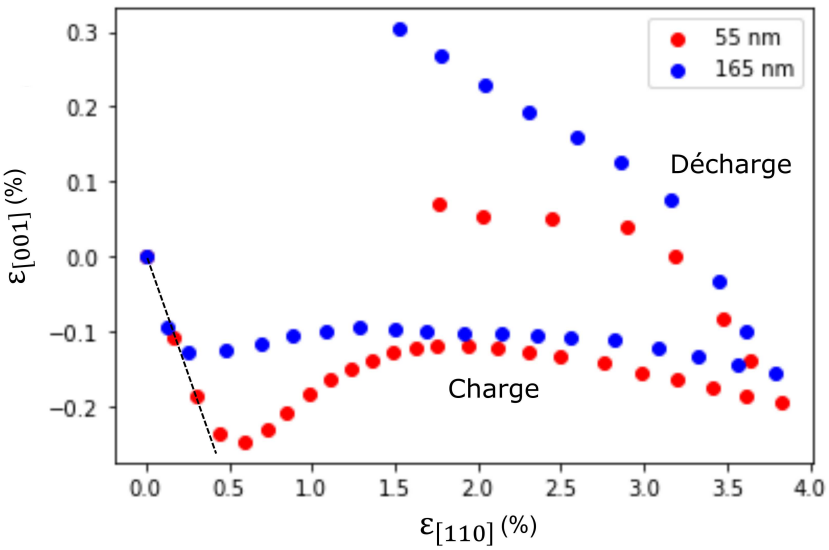


FIGURE 6.5 – Déformation $\varepsilon_{[001]}$ des plans (002) ($\psi = 0°$) en fonction de la déformation macroscopique $\varepsilon_{[110]}$ pour deux épaisseurs de films minces. En rouge film fin (55 nm) et en bleu film épais (165 nm). La ligne en pointillé représente la pente élastique.

6.2.2 Évolution du volume maclé en déformation *in-situ* suivant la direction [110] : figures de pôles {111}

6.2.2.1 Figures de pôles {111} théorique et expérimentales

La figure 6.6.a est une figure de pôles théorique des plans {111} et la figure 6.6.b représente la disposition des quatre familles de macle : (111), $(\overline{1}\overline{1}1)$, $(1\overline{1}1)$ et $(\overline{1}11)$[3] représentées respectivement par les couleurs bleue, cyan, rouge et violette. Notons que les CTBs des macles $(1\overline{1}1)$ et $(\overline{1}11)$ sont parallèles à la direction de traction [110] (ils contiennent cette direction), alors que les CTBs des macles (111) et $(\overline{1}\overline{1}1)$ sont parallèles à la direction $[1\overline{1}0]$, orthogonale à la direction de traction. Par abus de langage, dans ce chapitre on dira que les macles $(1\overline{1}1)$ et $(\overline{1}11)$ sont parallèles à la direction de traction, et que les macles (111) et $(\overline{1}\overline{1}1)$ sont perpendiculaires à la direction de traction, car l'intersection de leur CTB avec la surface du film est respectivement parallèle ou perpendiculaire à cette direction. Dans chaque famille de macles il y a quatre orientations de plans {111}, comme dans tout cristal CFC. Ainsi pour la famille de macle (111) (couleur bleue sur la figure 6.6.b) par exemple, les plans (111), $(\overline{1}\overline{1}1)$, $(1\overline{1}1)$ et $(\overline{1}11)$ sont représentés par des triangles bleus sur la figure 6.6.a. Les pôles (tâches de diffraction)

3. Ces plans correspondent aux CTBs qui délimitent la macle et sont ici utilisés pour dénommer chaque famille de macle.

des plans {111} des quatre familles de macles sont situées à $\psi = 16°$, $\psi = 55°$ et $\psi = 79°$. A $\psi = 55°$ se trouvent également les pôles des plans {111} de la matrice superposés à ceux des macles. Les lignes en pointillé sur la figure 6.6.a représentent les plans associés aux quatre familles de macles et permettent de repérer les symétries. Par exemple la ligne en pointillé bleue représente un plan (111), qui est le plan de symétrie entre le pôle de la matrice situé à $\psi = 55°$ et $\phi = 270°$ (cercles gris) et le pôle de la macle représenté par le triangle bleu situé à $\psi = 16°$ et $\phi = 270°$. Dans la suite nous allons nous intéresser au comportement des macles repérées par leur pôle à $\psi = 16°$.

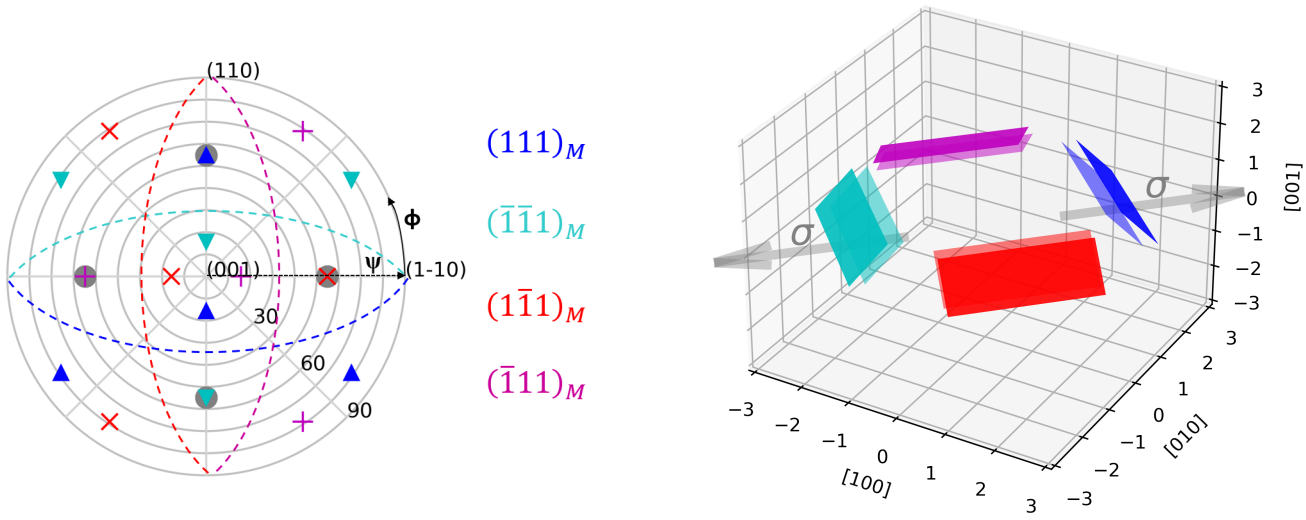


FIGURE 6.6 – a) Figure de pôles théorique {111}. Les symboles en croix et en triangle correspondent aux macles et ceux en cercle correspondent à la matrice. Chaque couleur (bleu, cyan, rouge et violet) représente une famille de macles (chaque famille de macles a quatre orientations de plans {111}). Les lignes en pointillés représentent les plans associés aux quatre familles de macles et permettent de repérer les symétries sur la figure 6.6.a. Les plans $\{hkl\}_M$ correspondent aux familles de macle. La lettre M signifie macle. b) Représentation des quatre familles de macle dans le film mince. Le code de couleur de la figure 6.6.b est le même que celui de la figure 6.6.a. Les flèches grises indiquent la direction de traction.

Les figures 6.7 et 6.8 représentent les figures de pôles des plans {111} pour différents états de déformation et deux épaisseurs de film (55 nm et 165 nm). Sur la figure 6.8, on observe que la direction de traction est désorientée de 17° par rapport à la direction [110] du film mince. Cela est dû à la mise en place de l'échantillon sur le Kapton. Ces figures sont obtenues à 2θ constant. Nous observons qu'après traction, pour les deux épaisseurs il n'y a aucun changement

remarquable pour les pôles des macles $(\bar{1}11)$ et $(1\bar{1}1)$ respectivement situés à $\phi = -1°$ et $\phi = 179°$ pour l'épaisseur de 55 nm et à $\phi = 17°$ et $\phi = 197°$ pour l'épaisseur de 165 nm. Pour le pôle de la macle $(\overline{11}1)$, respectivement située à $\phi = 89°$ pour l'épaisseur de 55 nm et $\phi = 107°$ pour l'épaisseur de 165 nm, on observe l'apparition d'une traînée diffuse entre le pôle de la macle et celui de la matrice [4]. Cette traînée augmente lors du chargement et diminue avec le déchargement. Le phénomène observé pour ces deux épaisseurs au cours du chargement et du déchargement est le même que celui observé par J. Drieu La Rochelle et al [63]. Ces observations suggèrent une augmentation du volume diffractant des macles $(\overline{11}1)$ et (111), perpendiculaires à la direction de traction (cf page 142 et figure 6.6), et pas de changement significatif du volume diffractant pour les macles $(1\bar{1}1)$ et $(\bar{1}11)$, parallèles à la direction de traction. Il faut noter que les observations sur les figures de pôles {111} (augmentation de l'intensité des macles et rotation suivant la direction perpendiculaire à la traction) ont également été confirmées sur les figures de pôles {220} qui ne seront pas présentés dans ce manuscrit. Pour mieux quantifier cette variation du volume diffractant, nous avons fait des coupes des figures de pôles suivant ψ et ϕ.

6.2.2.2 Évolution suivant l'angle ψ

La figure 6.9 représente des coupes de l'intensité liée au pôle de la macle $(\overline{11}1)$ (à $\phi = 89°$ et $\phi = 107°$ respectivement pour le film fin et le film épais) en fonction de ψ pour différents états de déformation (charge et décharge) pour les deux épaisseurs. Lorsque la déformation en traction augmente jusqu'à la déformation maximale de 4 % (pour les deux épaisseurs), on observe une augmentation de l'intensité (l'aire sous chaque courbe de la figure 6.9) qui s'accompagne de l'apparition de la grande traînée diffuse entre les pôles de la macle et de la matrice observée sur la figure de pôles. Cette traînée est liée à la désorientation des plans des macles. Lors de la décharge du film, l'intensité de cette traînée diffuse diminue jusqu'à la fin de l'essai correspondant, donc à une déformation résiduelle de 1,8 % et 1,6 % respectivement pour les épaisseurs 55 et 165 nm. Ces observations sont discutées dans la suite.

4. Par symétrie, on peut supputer la même chose pour le pôle de la macle (111) situé à $\phi + 180°$ de celui de la macle $(\overline{11}1)$ (triangle bleu à $\phi = 210°$ sur la figure 6.6.a).

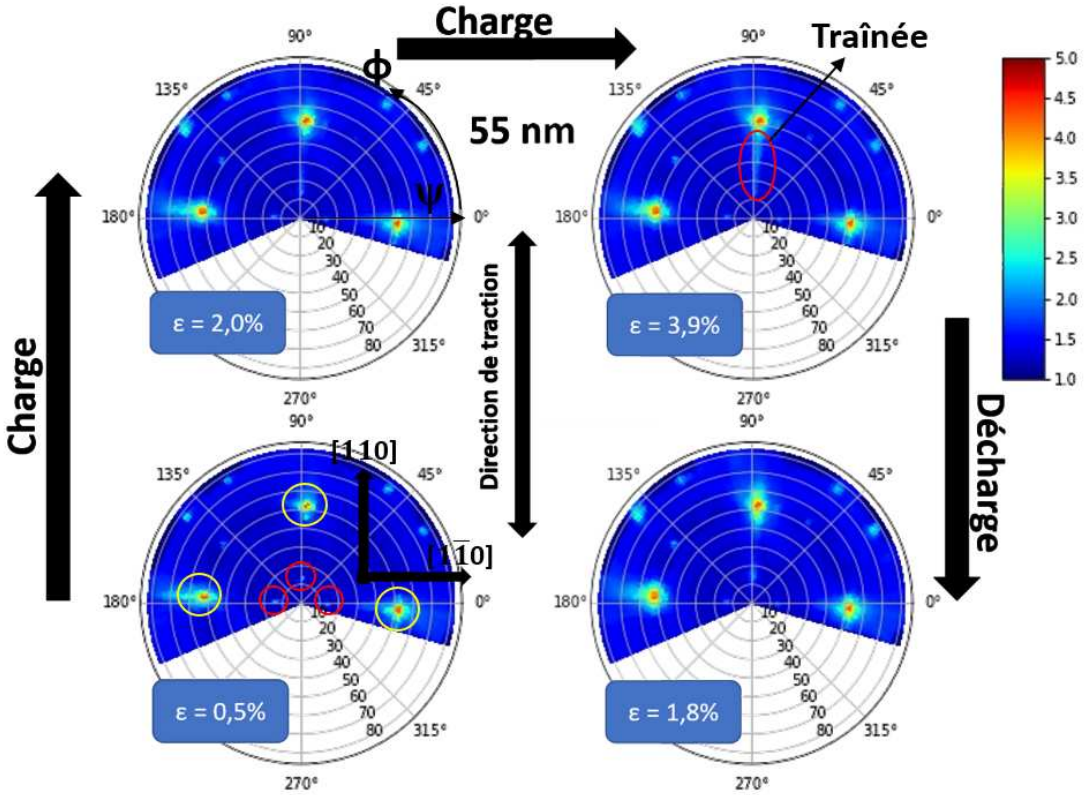


FIGURE 6.7 – Figures de pôles {111} pour une épaisseur de film de 55 nm et pour différents états de déformation. Les pôles des macles et des matrices sont encerclés respectivement par des cercles rouges et des cercles jaunes pour $\varepsilon = 0{,}5\%$. La direction de traction est [110]. Lors de la charge, nous voyons apparaître une traînée (indiquée sur la figure) reliant le pôle de la matrice à celui de la macle $(\overline{1}11)$ dans la direction [110]. Le code de couleur représente l'intensité (unité arbitraire). Le comportement des pôles des macles non mesurées sur la figure de pôles peut se déduire par symétrie.

6.3 Discussion

Lors de la déformation *in-situ* sous rayonnement synchrotron, nous avons observé que le film fin (55 nm) a une limite d'élasticité plus grande que celle du film épais (165 nm), ce qui signifie que le film fin est plus résistant[5] que le film épais. Ce résultat est en accord avec les résultats de G. Dehm et ses collaborateurs : "smaller is stronger" [65]. Nous avons également observé que lorsque le film fin passe dans le domaine plastique, la valeur absolue de la déformation $\varepsilon_{[001]}$

5. Au sens d'une plus grande limite d'élasticité.

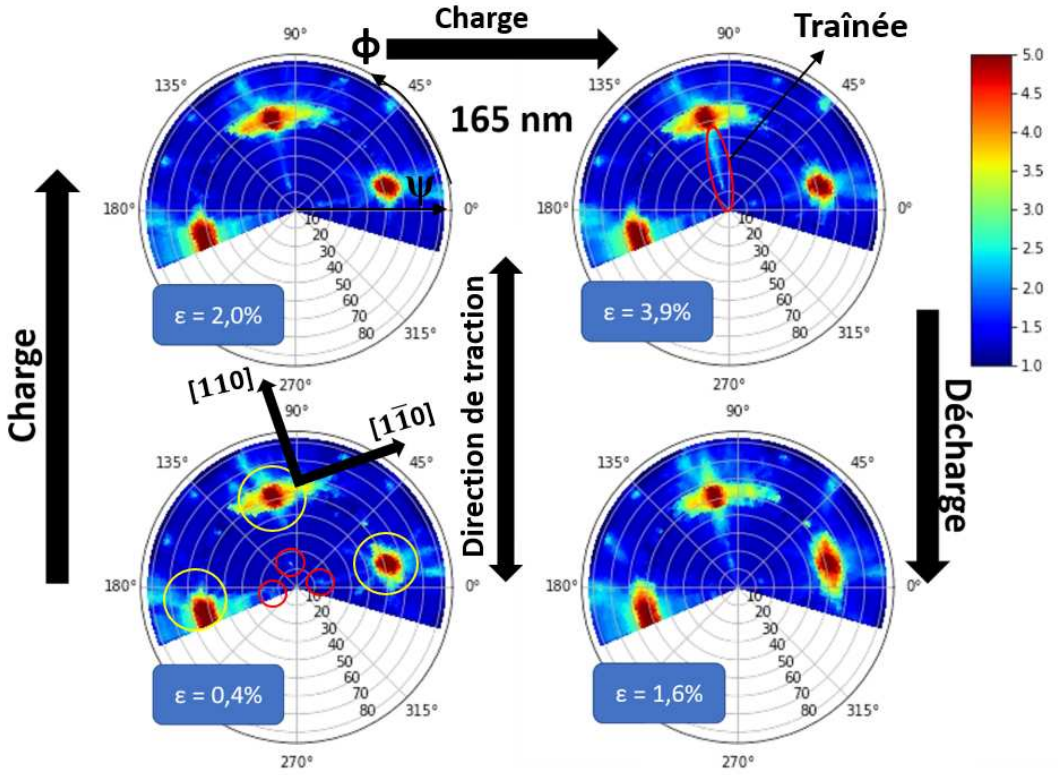


FIGURE 6.8 – Identique à la figure 6.7, pour une épaisseur de film de 165 nm.

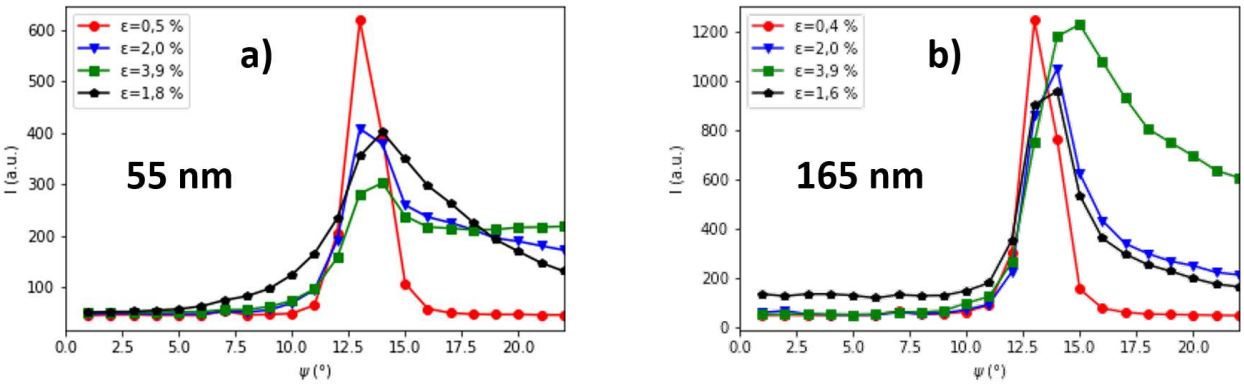


FIGURE 6.9 – Intensité en fonction de ψ, pour le pôle de la macle $(\overline{1}11)$, pour deux épaisseurs a) 55 nm ($\phi = 89°$) et b) 165 nm ($\phi = 107°$), et pour différents états de déformation. La direction suivant l'angle ψ est celle de la traînée.

diminue rapidement, ce qui n'est pas le cas pour le film épais pour lequel, après le domaine élastique, la déformation $\varepsilon_{[001]}$ reste quasi-constante. Lorsqu'on relâche le film fin, ses plans

subissent une faible déformation $\varepsilon_{[001]}$ (la déformation à l'intérieur du film mince est faible) comparé au film épais, dont les plans subissent une forte déformation $\varepsilon_{[001]}$ (figure 6.5). Ces résultats pourraient signifier qu'il y a des fissures dans le film fin et pas dans le film épais.

Durant la déformation en traction, nous avons observé l'augmentation de l'intensité (l'aire sous chaque courbe de la figure 6.9) qui s'accompagne de l'apparition d'une grande traînée diffuse entre les pôles de la macle et de la matrice observée sur la figure de pôles pour les macles $(\overline{1}\overline{1}1)$ et (111), perpendiculaires à la direction de traction. L'intensité de cette traînée observée augmente avec la déformation et diminue lorsqu'on relâche le Kapton afin de comprimer le film. Ce comportement des macles a été confirmé sur les figures de pôles {220}. La traînée observée est liée à la désorientation des plans des macles. Pour expliquer l'apparition de la traînée, J. Drieu La Rochelle [57] a proposé le scénario suivant : lors de la traction du film mince, les ITBs de ces macles $(\overline{1}\overline{1}1)$ et (111) migreraient, ce qui allongeraient la macle et donc décalerait les deux cristaux situés de part et d'autre de la macle (figure 6.10.a). La présence du substrat contraint cette translation et impose alors une rotation des plans (figure 6.10.b). La migration de l'ITB induisant une augmentation du volume de la macle pourrait également expliquer l'augmentation de l'intensité. Cependant la contrainte résolue dans le plan de glissement des dislocations partielles de Shockley qui constituent l'ITB et dont le glissement provoque sa migration est nulle. Ceci nous amène à proposer deux scénarios pour expliquer l'augmentation de l'intensité et la traînée diffuse. Le scénario 1 permettant d'expliquer l'augmentation de l'intensité est le suivant : lors de la charge, les dislocations partielles de Shockley sont nucléées et glissent le long des CTBs suivant les directions de glissement [112] et $[11\overline{2}]$ respectivement dans les plans $(\overline{1}\overline{1}1)$ et (111), car les systèmes de glissement $(\overline{1}\overline{1}1)[112]$ et $(111)[11\overline{2}]$ ont les plus grand facteurs de Schmid (voir chapitre 5). Ces dislocations maclent le cristal, le volume de la macle augmente (voir par exemple les figures 6.11.a-b pour la macle $(\overline{1}\overline{1}1)$). La figure 6.11.c illustre par exemple l'augmentation de l'intensité lié au volume diffractant de la macle $(\overline{1}\overline{1}1)$.

Le scénario 2 pouvant être utilisé pour expliquer l'apparition de la traînée diffuse est le suivant : au cours de la traction du film mince, des dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers $\frac{1}{6}[112]$ et $\frac{1}{6}[11\overline{2}]$ sont nucléées et glissent respectivement dans les plans $(\overline{1}\overline{1}1)$ et (111). Suite à leur glissement, ces dislocations sont stockées respectivement dans les joints des macles (111) et $(\overline{1}\overline{1}1)$ (figure 6.12). Il s'ensuit une désorientation de ces macles qui

dépend de la densité de ces dislocations partielles de Shockley. Les figures 6.11.d-e illustrent le stockage des dislocations et la désorientation des plans de la macle $(\overline{1}11)$. La figure 6.11.f illustre comment cette désorientation se traduit sur la courbe de l'intensité en fonction de ψ pour le pôle de la macle $(\overline{1}11)$. La désorientation des plans des macles est probablement caractéristique des rotations de 0 à 20° et des rotations de 0 à -20° autour de la direction $[1\overline{1}0]$ respectivement pour les plans des macles $(\overline{1}11)$ (en cyan sur les figures 6.6 et 6.13) et (111) (en bleu sur les figures 6.6 et 6.13). Cette rotation des plans des macles est par exemple illustrée sur la figure théorique 6.13. L'angle 20° correspond au milieu entre le pôle de la macle situé à $\psi = 16°$ et celui de la matrice situé à $\psi = 55°$. D'après le modèle de Read et Shockley, une désorientation de 20° correspond à une dislocation partielle de Shockley stockée tous les deux plans {111}.

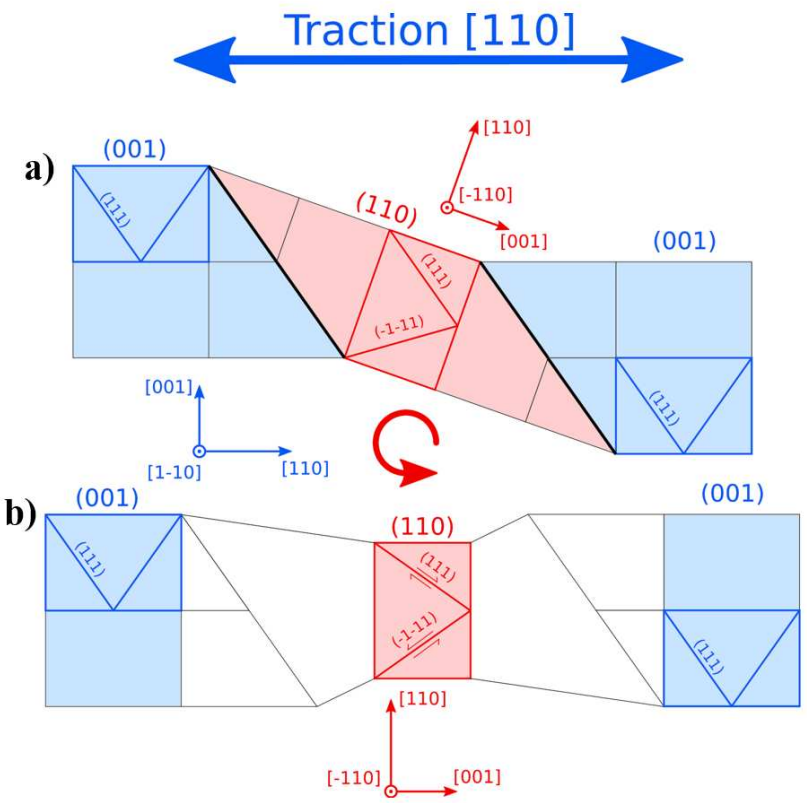


FIGURE 6.10 – a) Évolution de la matrice (en bleu) et d'une macle (en rouge) lors de la traction suivant la direction [110], l'ensemble matrice et macle n'étant pas placé sur un substrat. b) Évolution de la matrice et de la macle lors de la traction suivant la direction [110], l'ensemble matrice et macle étant placé sur le Kapton. Le Kapton induit une rotation de la macle par rapport à la configuration en a). Les traits épais de couleur bleue ou rouge représentent les mailles cristallographiques de chaque région ainsi que les plans {111}. Les CTBs sont représentés par les traits noirs sur la figure 6.10.a. Figure extraite de [57].

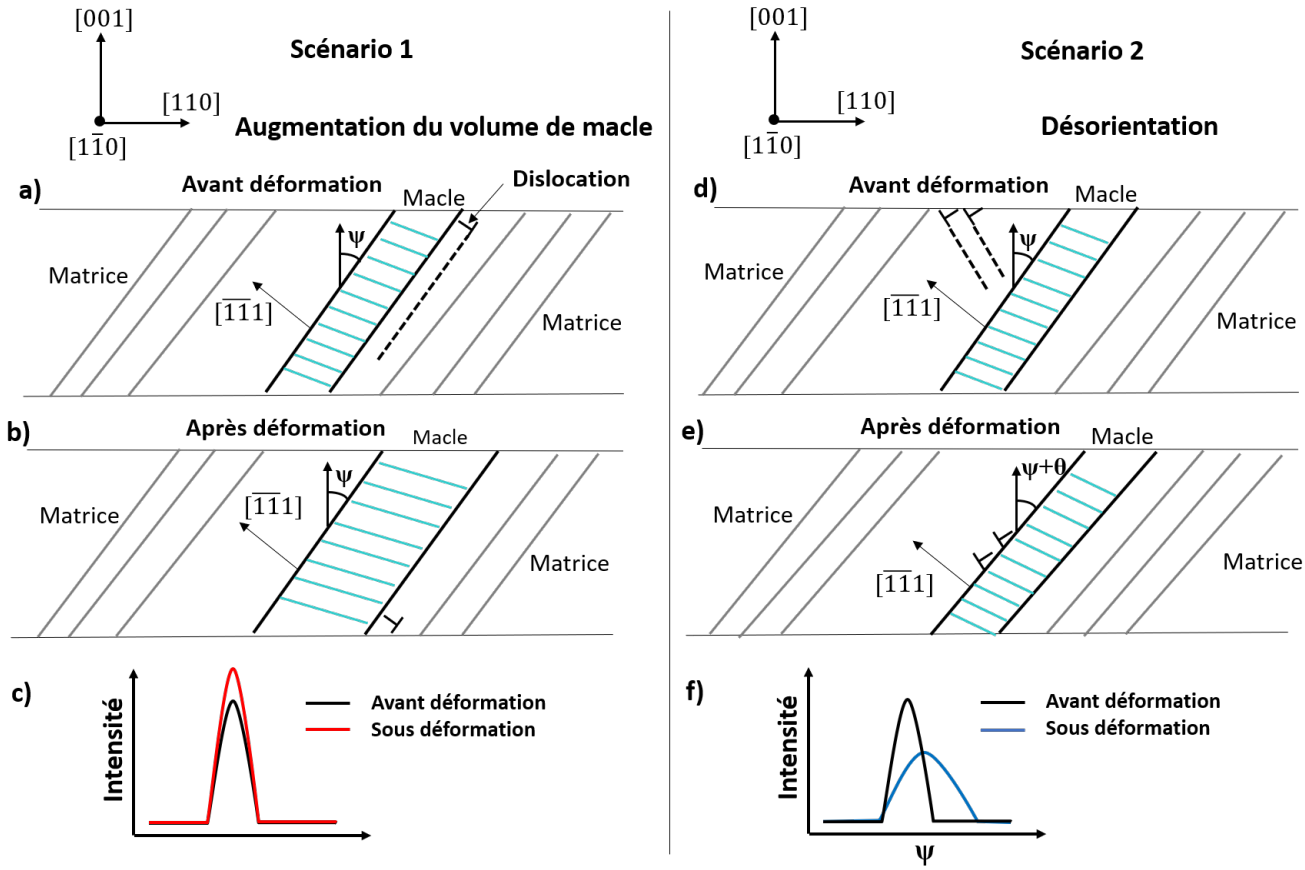


FIGURE 6.11 – Illustration de l'augmentation du volume de la macle ($\bar{1}\bar{1}1$) et de la désorientation des plans de cette macle selon les scénarios 1 (a,b,c) et 2 (d,e,f). a) Système avant déformation, constitué de la macle et de la matrice. Les lignes noires, cyans et grises représentent respectivement les CTBs, les plans de la macle (ceux liés au pôle de macle situé à $\psi = 16°$ et $\phi = 90°$ sur la figure de pôles théorique) et les plans de la matrice. b) Système après déformation : augmentation du volume de la macle par le glissement de dislocations partielles de Shockley. c) Évolution de l'intensité liée au pôle de la macle avant (courbe noire) et après (courbe rouge) déformation. d) Identique à la figure a). e) Système après déformation : désorientation des plans de la macle due au stockage des dislocations partielles de Shockley. f) Évolution de l'intensité liée au pôle de la macle avant (courbe noire) et après (courbe bleue) déformation. ψ représente l'angle entre la normale au joint de macle et la direction [001]. α représente l'angle additionnel lorsque les plans sont désorientés. La combinaison de ces deux mécanismes pourrait être à l'origine des observations sur la figure 6.9.

Dans le chapitre 5, nous avons utilisé des simulations numériques pour étudier la déformation en traction suivant la direction [110] d'un film mince nano-maclé auto-porté (le film n'est pas déposé sur un substrat). Ce film mince numérique a été construit sur la base des échantillons expérimentaux. Lors de la traction on a alors observé le démaclage dans le film mince lié au glissement de dislocations partielles de Shockley de vecteurs de Burgers ($\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ et $\frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$)

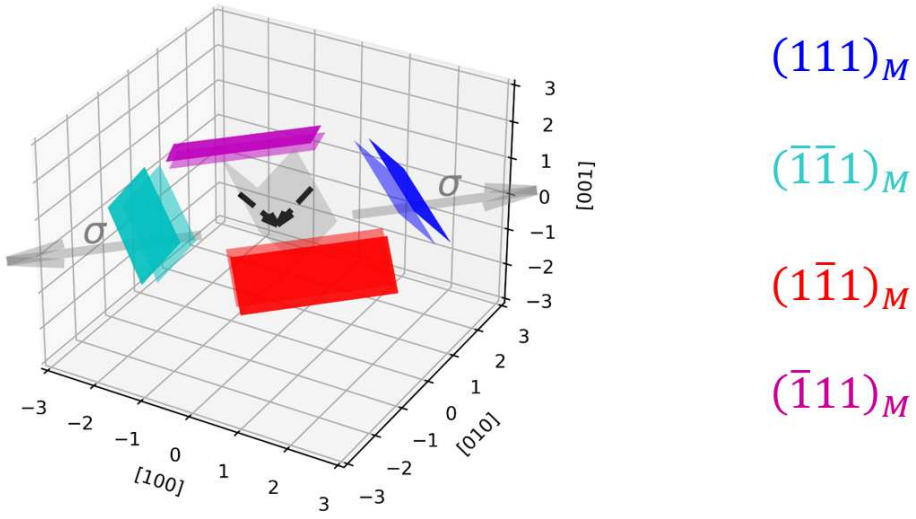


FIGURE 6.12 – Film mince nano-maclé, avec quatre familles de macles dont les joints de macle sont de type {111}. Le code couleur est le même que celui de la figure 6.6. Les flèches noires indiquent les directions de glissement pour les systèmes de glissement ayant le plus grand facteur de Schmid. Les flèches grises indiquent la direction de traction suivant [110], avec σ qui représente la contrainte appliquée.

et ($\frac{1}{6}[1\bar{2}1]$ et $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$) respectivement le long d'un CTB et de l'autre CTB. Ceci est contraire aux observations expérimentales, pour lesquelles l'augmentation de l'intensité lié au volume de macle diffractant au cours de la traction peut être assimilée à du maclage. Cette apparente contradiction entre les simulations numériques et les expériences peut s'expliquer par le fait que dans les échantillons expérimentaux il y a plusieurs défauts, notamment des macles, mais aussi des dislocations et des marches en surfaces (figure 6.2). La présence de ces défauts pourrait influencer le comportement des macles étudiées dans les échantillons expérimentaux et ainsi produire un comportement contraire à celui observé lors des simulations numériques. Notons de plus que la présence du substrat dans l'étude expérimentale et son absence dans les simulations numériques pourraient également être à l'origine de cette différence de résultats entre les expériences et les simulations numériques. Enfin, le démaclage observé dans les simulations numériques que nous avons présentées dans le chapitre 5 intervient surtout au début du régime de déformation, dans un domaine où la contrainte est proportionnelle à la déformation (voir

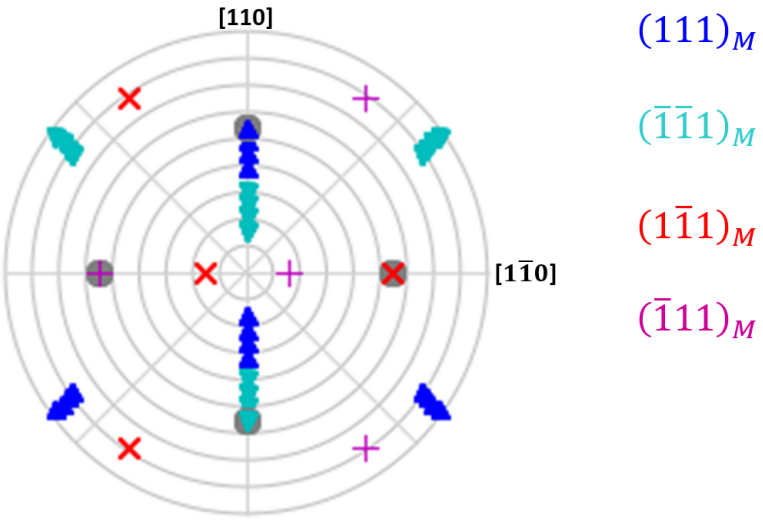


FIGURE 6.13 – Figure de pôles théorique illustrant la rotation des macles autour de la direction [1$\bar{1}$0] d'un angle allant jusqu'à 20° et d'un angle allant jusqu'à -20° respectivement pour des plans des macles ($\bar{1}\bar{1}1$) (couleur cyan) et (111) (couleur bleue). La superposition de ces désorientations fait apparaître les traînées suivant ψ observées sur les figures 6.7 et 6.8.

figure 5.11), alors qu'expérimentalement l'augmentation du volume maclé intervient lorsque la contrainte sature (au-delà de $\varepsilon_{[110]} = 2\%$ sur la figure 6.5).

Des observations MET ont montré que les films minces utilisés dans cette étude, contiennent des joints de macle cohérents et incohérents. La présence des ITBs, nous amène à supposer qu'il y a également de la phase 9R dans ces films minces, car dans les chapitres 1 et 3, nous avons vu que la phase 9R se forme à l'interface de l'ITB {112}. Cependant, nous n'avons pas observé de pics de la phase 9R sur les figures de pôles obtenues pour les échantillons de cette étude, ni avant, ni pendant la traction ou lors du relâchement du film mince. Pourtant la phase 9R a des distances interréticulaires correspondant aux distances interréticulaires des plans (111) et (220) de la phase CFC. Par ailleurs, les simulations numériques faites dans le chapitre 5 ont montré que, avant traction suivant [110], la phase 9R est présente dans le film mince et que lors de la traction on n'observe aucune évolution de son épaisseur. On peut supposer que, avant traction, l'épaisseur de la phase 9R est sous un seuil de détection des figures de pôles mesurées.

Et puisque cette épaisseur n'évolue pas lors de la traction (d'après les résultats des simulations numériques), le volume de la phase 9R reste également sous un seuil de détection des figures de pôles mesurées. Ceci pourrait expliquer la non observation de la phase 9R lors des expériences de traction suivant [110].

6.4 Conclusion

Nous avons étudié la déformation en traction suivant la direction [110] et en compression lorsqu'on relâche le film mince de deux échantillons d'épaisseur 55 et 165 nm avec des expériences *in-situ* sous rayonnement synchrotron. Les résultats ont montré que le film fin est plus résistant que le film épais. Nous avons observé sur les figures de pôles, lors de la traction du film mince, une augmentation de l'intensité caractéristique d'une augmentation du volume des macles dites perpendiculaires à la direction de traction, et une traînée diffuse caractéristique d'une désorientation des plans des macles. Ces deux mécanismes peuvent être dus respectivement à des dislocations glissant le long des joints de macles cohérents et des dislocations stockées dans ceux-ci. La comparaison avec les simulations numériques nous amène d'une part à supposer une influence importante des défauts dans des échantillons expérimentaux (macles, dislocations et marches en surface) et de la présence d'un substrat sur les résultats expérimentaux, et d'autre part à supposer que la phase 9R est sous un seuil de détection des figures de pôles, raison pour laquelle cette phase n'aurait pas été observée expérimentalement.

Dans un travail futur, la simulation du substrat pourrait être envisagée afin de comprendre son influence sur le film mince lors de la déformation. Une autre étude future pourrait être basée sur des expériences avec des films minces auto-portés afin d'avoir une comparaison plus directe avec les résultats des simulations numériques. Nous avons mentionné précédemment l'influence que pouvaient avoir les défauts contenus dans les films minces sur les résultats obtenus, il serait donc intéressant d'améliorer la méthode de dépôt et la méthode de transfert du film mince sur le Kapton afin d'élaborer des échantillons avec moins de défauts.

Conclusion générale et perspectives

Dans le chapitre bibliographique (chapitre 1), nous avons présenté des résultats de la littérature sur les matériaux nano-maclés soulignant en particulier leurs remarquables propriétés mécaniques. Une macle est séparée du cristal de référence (matrice) par une frontière appelée joint de macle (TB). Nous avons vu qu'il existe plusieurs types de joints de macle, notamment les joints de macle $\Sigma3\{111\}$ et $\Sigma3\{112\}$ symétriques. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail était d'une part d'étudier le comportement des macles dans des films minces d'or nano-maclés lors des expériences *in-situ* de traction sous rayonnement synchrotron. D'autre part et afin de mieux comprendre les mécanismes observés expérimentalement, nous avons fait appel à des simulations atomistiques en utilisant plusieurs potentiels interatomiques pour, dans un premier temps, étudier la structure de joints de macle isolés, puis étudier leur interaction avant de construire et de déformer un échantillon numérique de film mince contenant une nano-macle. Les résultats obtenus avec les simulations numériques ont été discutés par rapport à ceux obtenus expérimentalement.

Dans le premier chapitre consacré aux résultats (chapitre 3), l'objectif était d'étudier à partir des simulations numériques, en utilisant quatre potentiels interatomiques, la structure et l'énergie d'un CTB $\Sigma3\{111\}$ isolé et d'un ITB $\Sigma3\{112\}$ isolé. Notre attention a été portée sur les joints de macle symétriques car ils sont les plus observés expérimentalement, et parce que les joints de macles asymétriques se facettent en des joints de macle symétriques (comme mentionné dans le chapitre 1). Nous avons déterminé les excès de volumes δ_{TB} et les énergies de ces deux joints de macle. Les résultats montrent que les énergies des joints de macle sont différentes pour tous les potentiels. Le caractère (positif ou négatif) de l'excès de volume dépend également du potentiel.

Dans la seconde partie de ce chapitre, nous avons étudié pour les quatre potentiels interatomiques l'épaisseur de la phase 9R qui se forme suite à la dissociation de l'ITB $\Sigma 3\{112\}$. Deux méthodes ont été utilisées pour étudier cette épaisseur de phase 9R. La première méthode, appelée méthode angulaire, est accessible expérimentalement. La seconde méthode nécessite les simulations numériques, elle est basée sur le disregistry. La méthode angulaire ne permet pas de localiser avec précision les dislocations stockées au niveau des interfaces 9R-CFC et CFC-9R, ce qui induit des incertitudes dans l'épaisseur déterminée, tandis que la méthode du disregistry permet de localiser précisément ces dislocations. La méthode du disregistry a été utilisée pour déterminer l'épaisseur de la phase 9R. Les résultats obtenus indiquent que cette épaisseur est différente pour tous les potentiels. Pour décrire cette épaisseur, outre l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque (seul paramètre pris en compte jusque-là dans la littérature), nous avons considéré l'énergie de formation de la phase 9R et l'énergie élastique liée à la formation de la phase 9R, qui toutes deux contribuent à l'énergie de l'ITB. Nos résultats ont montré qu'il n'y a pas de corrélation entre l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque et l'épaisseur de la phase 9R, ni entre l'énergie de formation et l'épaisseur de la phase 9R. En revanche, on observe une corrélation entre l'épaisseur de la phase 9R et l'énergie élastique, qui pourrait donc avoir un rôle important dans l'apparition de la phase 9R.

Par ailleurs l'énergie de l'ITB contient également des énergies d'interfaces entre la phase 9R et la phase CFC (γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC}), qui ne peuvent pas influencer l'épaisseur de la phase 9R. Cependant l'interaction répulsive entre ces deux interfaces permet la formation de la phase 9R. Notons aussi que les énergies d'interfaces γ_{CFC-9R} et γ_{9R-CFC} ainsi que l'énergie d'interaction γ_{int} entre ces deux interfaces ont une contribution majeure dans l'énergie de l'ITB, comparé aux énergies de formation de la phase 9R et élastique, qui y contribuent pour moins de 10 %.

Après avoir étudié la structure et l'énergie des joints de macle isolés, le second chapitre consacré aux résultats (chapitre 4), avait pour objectif l'étude des interactions entre ces joints de macle, et la caractérisation de l'énergie élastique créée dans un système contraint et dans un système non contraint, à partir des simulations atomistiques et en utilisant trois potentiels interatomiques.

Dans le système non contraint les résultats ont montré que l'énergie d'interaction entre les CTBs est attractive pour les trois potentiels. Pour les ITBs, cette énergie d'interaction dépend

du potentiel. La portée des énergies d'interaction est liée au champ de déplacement élastique créé par les joints de macle dans le système. L'énergie d'interaction entre CTBs a une faible portée comparée à l'énergie d'interaction entre ITBs.

Dans le système contraint, nous avons déterminé l'énergie élastique γ_{excess} induite par les joints de macle du fait de l'absence de relaxation de la taille du système suivant la normale au joint de macle. Notons que cette énergie élastique n'est pas présente dans le système non contraint pour lequel cette relaxation est possible à cause de la présence des surfaces libres. Nous avons calculé explicitement l'énergie élastique à partir d'un modèle mathématique développé dans cette partie. Les résultats montrent que l'énergie élastique est plus importante que l'énergie d'interaction entre joints de macle. L'énergie élastique est négligeable à partir d'une distance critique dont l'ordre de grandeur est $(10^3-10^5)\delta_{TB} \approx (0{,}5-360)$ nm. De plus, la différence entre l'énergie élastique créée par les CTBs et les ITBs, et entre les trois potentiels, est principalement liée à l'excès de volume.

L'étude des interactions entre TBs nous a permis de déterminer les dimenssions nécessaires pour construire un film mince nano-maclé numérique dans lequel les joints de macle n'interagissent pas. Dans le troisième chapitre consacré aux résultats (chapitre 5), l'objectif était d'étudier ce film mince d'or nano-maclé (construit et déformé numériquement sur la base des échantillons expérimentaux) à partir des simulations atomistiques en utilisant les potentiels de Foiles et de Grochola. Dans un premier temps, la relaxation quasi-statique du film mince nano-maclé a été faite avec les deux potentiels. Avec le potentiel de Foiles nous avons observé le facettage de l'ITB $(\bar{2}11)$ en deux parties, dont une partie reste un ITB $(\bar{2}11)$ et l'autre partie se rapproche d'un ITB $(\bar{1}10)$, tandis qu'avec le potentiel de Grochola nous avons observé le démaclage et la formation d'un défaut d'empilement extrinsèque. Les mécanismes observés avec les deux potentiels lors de la relaxation quasi-statique sont liés au glissement des dislocations partielles de Shockley. Bien que l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque donnée par le potentiel de Grochola soit 8 fois plus grande que celle donnée par le potentiel de Foiles, les barrières d'énergies données par les deux potentiels pour qu'une dislocation partielle de Shockley puisse glisser sont approximativement les mêmes. Le glissement de dislocations observé avec les deux potentiels pourrait s'expliquer par cette quasi égalité des barrières d'énergies données par les deux potentiels. Cependant la formation du défaut d'empilement extrinsèque observée

avec le potentiel de Grochola et pas avec le potentiel de Foiles est très surprenante car l'énergie de défaut d'empilement extrinsèque donnée par le potentiel de Grochola est environ 9 fois plus grande que celle donnée par le potentiel de Foiles.

Le film mince nano-maclé a ensuite été mis en température avec les deux potentiels. Le potentiel de Foiles montre une migration de l'ITB avec un comportement anti-thermal en fonction de la température, ce qui avait déjà été observé dans une étude de la littérature (cuivre et nickel). L'observation de la migration des ITBs avec le potentiel de Foiles et pas avec le potentiel de Grochola peut être rationalisée avec les paramètres de maclabilité, plus grands pour le potentiel de Foiles que pour le potentiel de Grochola, ce qui peut expliquer le fait que l'ITB migre avec le potentiel de Foiles et pas avec le potentiel de Grochola. Comme l'équilibre thermique a pu être atteint avec le potentiel de Grochola, nous avons choisi de déformer le film mince nano-maclé suivant la direction [110] en utilisant ce potentiel. Lors de la déformation, le maclage et le démaclage ont été observés via le glissement le long des CTBs des dislocations partielles de Shockley initialement présentes dans l'ITB. Les jonctions CTBs-ITBs jouent un rôle important dans les mécanismes observés. Nous avons également observé le glissement de dislocations parfaites dissociés qui se sont détachées de la jonction CTB/ITB.

Dans le dernier chapitre consacré aux résultats, l'objectif était d'étudier le comportement des nano-macles dans un film mince nano-maclé lors d'expériences de déformation *in-situ* sous rayonnement synchrotron. L'expérience a été faite en traction suivant la direction [110] (la même direction que lors des simulations numériques) et ensuite le film mince a été relâché, pour des épaisseurs de 55 et de 165 nm du film mince. Les résultats montrent que le film fin est plus résistant que le film épais. Le film fin subit une faible déformation en compression comparé au film épais, ce qui pourrait traduire la présence de fissures dans le film fin et pas dans le film épais. Nous avons observé une augmentation du volume de macle en traction et une diminution de ce volume de macle lorsqu'on relâche le film mince. Pendant la traction, la désorientation des plans des macles $(\overline{1}\overline{1}1)$ et (111) autour de la direction $[1\overline{1}0]$ a également été observée. Pour justifier cette désorientation observée, nous avons proposé que lors de la déformation, des dislocations du système primaire glissent dans le cristal et sont stockées dans les joints de macle, ce qui induit une rotation des plans de la macle d'après le modèle de Read et Shockley.

Les résultats des simulations numériques obtenus lors de la traction montrent le démaclage dans le film mince, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux qui indiquent plutôt une désorientation des plans de la macle et une augmentation du volume de macle (ce qui peut être assimilé à du maclage). L'analyse des simulations doit encore être affinée, et des tests supplémentaires doivent être effectués pour s'assurer de la généralité des mécanismes observés. Néanmoins cette contradiction (démaclage observé avec les simulations numériques et maclage observé avec les expériences) entre les simulations numériques et les expériences peut aussi être liée à la présence de nombreux défauts dans des échantillons expérimentaux (macles, dislocations et marches en surface) qui peuvent influencer le comportement des macles étudiées expérimentalement. Le substrat utilisé pour déformer les films minces peut également être à l'origine de la différence de résultats entre les expériences et les simulations, puisque nous n'avons pas utilisé de substrat pour les simulations numériques. La phase 9R observée avec les simulations numériques suite à la dissociation de l'ITB, n'a pas été observée expérimentalement, bien que cette phase 9R a des distances interréticulaires qui correspondent aux distances interréticulaires des plans (111) et (220) de la phase CFC que nous avons caractérisés grâce aux figures de pôles. Les simulations numériques ayant montré qu'en l'absence de toute déformation, et pendant la traction du film mince, l'épaisseur de la phase 9R n'évolue pas, cette non observation de la phase 9R expérimentalement peut s'expliquer par le fait que à l'état initial et pendant la traction du film mince, la phase 9R reste sous un seuil de détection des figures de pôles mesurées.

Ce travail de thèse a contribué à approfondir la compréhension de la manière dont les joints de macle influencent les propriétés mécaniques des matériaux, en combinant des expériences avec des simulations numériques. Les simulations numériques ont permis de quantifier certaines grandeurs physiques liées à l'influence des joints de macle dans différents types de systèmes et de comprendre le comportement des matériaux à l'échelle atomique. Par ailleurs, la comparaison entre les simulations numériques et les expériences a mis de la lumière sur certaines incompréhensions des résultats expérimentaux, comme par exemple la présence des joints de macle incohérents dissociés dans les échantillons expérimentaux. Ces résultats peuvent avoir des applications importantes dans le domaine de l'ingénierie pour concevoir des matériaux plus résistants et durables.

Dans un travail expérimental futur, il faudrait élaborer des films minces nano-maclés avec le moins de défauts possible (en dehors des macles). La méthode de transfert des échantillons sur Kapton devrait notamment être améliorée afin de créer moins de défauts lors du transfert. Une étude de la déformation d'un film mince auto-porté sans utiliser le Kapton permettrait d'avoir une comparaison plus directe avec les résultats des simulations numériques.

En ce qui concerne les perspectives avec les simulations numériques, il faudrait dans un premier temps étudier la structure des interfaces CFC-9R et 9R-CFC ainsi que leurs énergies, afin de quantifier leurs contributions dans l'énergie de l'ITB. Il faudrait également quantifier l'énergie d'interaction γ_{int} entre ces deux interfaces CFC-9R et 9R-CFC. Dans un second temps, simuler le substrat afin de comprendre l'influence qu'il peut avoir sur le film mince lors de la déformation permettrait une comparaison plus directe avec les expériences. Nous avons observé sur les images MET différentes géométries de macles dans les films minces élaborés expérimentalement. Il faudrait dans la suite de ce travail, construire numériquement plusieurs films minces avec différentes géométries de macles dans ces films minces, afin d'étudier ces différentes configurations en déformation et mettre en évidence l'influence de la géométrie de la macle. Par ailleurs, l'étude de l'influence de la taille du film mince pourrait être envisagée. D'autres tests de déformation devraient être faits afin de tester la reproductibilité des résultats numériques et avec différentes vitesses de déformation afin de tester leur généralité. La compréhension du comportement anti-thermal de l'ITB observé avec le potentiel de Foiles pourrait également faire l'objet d'un futur travail.

Annexe A

Paramètres de maclabilité

Dans les matériaux CFC, l'énergie de défaut d'empilement intrinsèque γ_{ISF} permet d'estimer en première approximation si le matériau est favorable au maclage ou non. Généralement, plus γ_{ISF} est faible, plus le matériau sera propice au maclage mécanique, qui est lié au glissement de dislocations partielles de Shockley. Cependant en se basant uniquement sur γ_{ISF}, on ne prend pas en compte les différentes barrières d'énergies (γ_{USF}, γ^{1}_{UTF}, γ^{∞}_{UTF}, présentées dans le chapitre 1) pour passer d'une configuration à une autre. A cet effet, certains groupes ont essayé de déterminer un paramètre qui permet de regrouper toutes ces grandeurs énergétiques et permettant ainsi de définir la "maclabilité" d'un matériau. Tadmor et Hai [51] ont proposé un paramètre adimensionnel, donné de manière générale par :

$$M = \lambda_{crit}\sqrt{\frac{\gamma_{USF}}{\gamma^{1}_{UTF}}} \tag{A.1}$$

avec λ_{crit} une fonction du rapport $\gamma_{ISF}/\gamma_{USF}$. Le ratio $\frac{\gamma_{USF}}{\gamma^{1}_{UTF}}$ présent dans l'équation (A.1) permet de déterminer la capacité du matériau à former une nano-macle ou une dislocation. Si $M > 1$ le matériau est favorable au maclage, tandis que si $M < 1$ le matériau est favorable à la formation de dislocations parfaites. En se basant sur cette définition générale, λ_{crit} peut être défini de différentes façons, ce qui implique que M peut prendre différentes formes liées aux conditions de chargement et aux orientations cristallographiques. C'est ainsi que par la suite, Bernstein et Tadmor [150] ont proposé une forme générale de λ_{crit} donnée par :

$$M_{BT} = \left[1{,}136 - 0{,}151\frac{\gamma_{ISF}}{\gamma_{USF}}\right]\sqrt{\frac{\gamma_{USF}}{\gamma^{1}_{UTF}}} \tag{A.2}$$

Potentiel	M_{AS}	M_J	M_{BT}	M_B
Foiles	1,6630	1,6828	1,1018	1,000105
Grochola	1,1969	1,3034	0,8841	1,000000

TABLE A.1 – Paramètres de maclabilité.

avec 1,136 et 0,151 les constantes associées à la structure CFC. Asaro et Suresh [45] ont ensuite proposé une autre forme de M en supposant que l'émission d'une dislocation depuis un joint de grain est similaire à celle depuis un front de fissure. Ils ont proposé la forme suivante de M :

$$M_{AS} = \sqrt{\frac{3\gamma_{USF} - 2\gamma_{ISF}}{\gamma^1_{UTF}}} \tag{A.3}$$

Jin et al [48] ont ensuite donné une nouvelle forme au pamarètre de "maclabilité" M en se basant sur celle donnée par Asaro et Suresh, et en considérant que $\gamma_{USF} \simeq \gamma^1_{UTF} - 1/2\gamma_{ISF}$. Le paramètre M prend ainsi la forme :

$$M_J \simeq \sqrt{\frac{3 - 2\Lambda}{1 + \frac{\Lambda}{2}}} \tag{A.4}$$

avec $\Lambda = \gamma_{ISF}/\gamma_{USF}$. Béjaud et al [53] ont également défini une nouvelle forme de M en considérant la barrière d'énergie à franchir pour former une dislocation partielle de Shockley (γ_{USF}) et la barrière d'énergie à franchir pour former une dislocation partielle le long d'un joint de macle ($\gamma^1_{UTF} - \gamma_{ISF}$). Ils ont proposé la forme suivante du paramètre M :

$$M_B = \frac{\gamma_{USF}}{\gamma^1_{UTF} - \gamma_{ISF}} \tag{A.5}$$

Le paramètre de "maclabilité" M est utilisé dans les matériaux CFC pour évaluer le mode de déformation favorable : soit par glissement pur soit par maclage mécanique. Les différentes valeurs de ce paramètre M obtenues avec les potentiels de Foiles et de Grochola, et en utilisant les différentes formes proposées ci-dessus sont données dans le tableau A.1.

Bibliographie

[1] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper, Science 304 (2004) 422–426. doi:10.1126/science.1092905.
URL https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1092905

[2] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu, Revealing the maximum strength in nanotwinned copper, Science 323 (5914) (2009) 607–610. doi:10.1126/science.1167641.
URL https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1167641

[3] O. Anderoglu, A. Misra, H. Wang, F. Ronning, M. F. Hundley, X. Zhang, Epitaxial nanotwinned Cu films with high strength and high conductivity, Appl. Phys. Lett. 93 (8) (2008) 083108. doi:10.1063/1.2969409.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2969409

[4] J. Wang, N. Li, A. Misra, Structure and stability of $\sum 3$ grain boundaries in face centered cubic metals, Philos. Mag. 93 (4) (2013) 315–327. doi:10.1080/14786435.2012.716908.
URL https://doi.org/10.1080/14786435.2012.716908

[5] A. D. Banadaki, S. Patala, A simple faceting model for the interfacial and cleavage energies of $\sum 3$ grain boundaries in the complete boundary plane orientation space, Comput. Mater. Sci. 112 (2016) 147–160. doi:10.1016/j.commatsci.2015.09.062.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025615006436

[6] J. Humberson, E. A. Holm, Anti-thermal mobility in the $\sum 3$ [111] 60° {11 8 5} grain boundary in nickel: Mechanism and computational considerations, Scr. Mater. 130 (2017) 1–6. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.032.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646216305279

[7] J. Humberson, I. Chesser, E. A. Holm, Contrasting thermal behaviors in $\sum 3$ grain boundary motion in nickel, Acta Mater. 175 (2019) 55–65. doi:10.1016/j.actamat.2019.06.003.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645419303623

[8] D. L. Medlin, G. H. Campbell, C. B. Carter, Stacking defects in the 9R phase at an incoherent twin boundary in copper, Acta Mater. 46 (14) (1998) 5135–5142. doi:10.1016/S1359-6454(98)00164-5.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645498001645

[9] M. Sennour, S. Lartigue-Korinek, Y. Champion, M. J. Hÿtch†, HRTEM study of defects in twin boundaries of ultra-fine grained copper, Philos. Mag. 87 (2007) 1465–1486. doi:10.1080/14786430601021611.
URL https://doi.org/10.1080/14786430601021611

[10] L. Xu, D. Xu, K. N. Tu, Y. Cai, N. Wang, P. Dixit, J. H. L. Pang, J. Miao, Structure and migration of (112) step on (111) twin boundaries in nanocrystalline copper, J. Appl. Phys. 104 (11) (2008) 113717. doi:10.1063/1.3035944.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3035944

[11] J. Wang, N. Li, O. Anderoglu, X. Zhang, A. Misra, J. Y. Huang, J. P. Hirth, Detwinning mechanisms for growth twins in face-centered cubic metals, Acta Mater. 58 (2010) 2262–2270. doi:10.1016/j.actamat.2009.12.013.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409008556

[12] L. Liu, J. Wang, S. K. Gong, S. X. Mao, High resolution transmission electron microscope observation of zero-strain deformation twinning mechanisms in Ag, Phys. Rev. Lett. 106 (2011) 175504. doi:10.1103/PhysRevLett.106.175504.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.175504

[13] N. Lu, K. Du, L. Lu, H. Q. Ye, Motion of $1/3\langle 111\rangle$ dislocations on $\sum 3\{112\}$ twin boundaries in nanotwinned copper, J. Appl. Phys. 115 (2014) 024310. doi:10.1063/1.4861868.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4861868

[14] U. Wolf, P. Gumbsch, H. Ichinose, H. F. Fischmeister, Incoherent $\sum$ 3 grain boundaries in fcc metals : the influence of inclinaison on the boundary structure and energy, J. Phys. Colloq. 51 (1990) C1–359–C1–366. doi:10.1051/jphyscol:1990157.
URL http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1990157

[15] F. Ernst, M. W. Finnis, D. Hofmann, T. Muschik, U. Schönberger, U. Wolf, M. Methfessel, Theoretical prediction and direct observation of the 9R structure in Ag, Phys. Rev. Lett. 69 (4) (1992) 620–623. doi:10.1103/PhysRevLett.69.620.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.620

[16] D. Hofmann, F. Ernst, Quantitative high-resolution transmission electron microscopy of the incoherent $\sum$ 3 (211) boundary in Cu, Ultramicroscopy 53 (3) (1994) 205–221. doi:10.1016/0304-3991(94)90035-3.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304399194900353

[17] G. H. Campbell, D. K. Chan, D. L. Medlin, J. E. Angelo, C. B. Carter, Dynamic observation of the fcc to 9R shear transformation in a copper $\sum = 3$ incoherent twin boundary, Scr. Mater. 35 (7) (1996) 837–842. doi:10.1016/1359-6462(96)00220-5.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1359646296002205

[18] C. B. Carter, D. L. Medlin, J. E. Angelo, M. J. Mills, The {112} lateral twin boundary in FCC materials, Mater. Sci. Forum 207-209 (1996).
URL https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/259485

[19] J. D. Rittner, D. N. Seidman, K. L. Merkle, Grain-boundary dissociation by the emission of stacking faults, Phys. Rev. B 53 (8) (1996) R4241–R4244. doi:10.1103/PhysRevB.53.R4241.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R4241

[20] G. Lucadamo, D. L. Medlin, Geometric origin of hexagonal close packing at a grain boundary in gold, Science 300 (5623) (2003) 1272–1275. doi:10.1126/science.1083890.
URL https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1083890

[21] J. A. Brown, N. M. Ghoniem, Structure and motion of junctions between coherent and incoherent twin boundaries in copper, Acta Mater. 57 (15) (2009) 4454–4462. doi:10.

1016/j.actamat.2009.06.009.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409003474

[22] M. Winning, In-situ observations of coupled grain boundary motion, Philos. Mag. 87 (2007) 5017–5031. doi:10.1080/14786430701601759.
URL https://doi.org/10.1080/14786430701601759

[23] K. Y. Yu, D. Bufford, F. Khatkhatay, H. Wang, M. A. Kirk, X. Zhang, In situ studies of irradiation-induced twin boundary migration in nanotwinned ag, Scr. Mater. 69 (5) (2013) 385–388. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.05.024.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646213002728

[24] N. Li, J. Wang, Y. Q. Wang, Y. Serruys, M. Nastasi, A. Misra, Incoherent twin boundary migration induced by ion irradiation in Cu, J. Appl. Phys. 113 (2) (2013) 023508. doi:10.1063/1.4774242.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4774242

[25] G. Friedel, Cours de l'ecole nationale des mines de saint-etienne, Leçons de cristallographie (1911).

[26] J.-J. Chevallier, Macles (2021).
URL https://www.mineralogie.club/mineralogie-macles

[27] V. Volterra, Sur l'équilibre des corps élastiques multiplement connexes, in : Annales scientifiques de l'École normale supérieure, Vol. 24, 1907, pp. 401–517.

[28] E. Orowan, Zur kristallplastizität. III, Z. Physik 89 (9) (1934) 634–659. doi:10.1007/BF01341480.
URL https://doi.org/10.1007/BF01341480

[29] M. Polanyi, Über eine Art Gitterstörung, die einen Kristall plastisch machen könnte, Z. Physik 89 (9) (1934) 660–664. doi:10.1007/BF01341481.
URL https://doi.org/10.1007/BF01341481

[30] J. R. Rice, Dislocation nucleation from a crack tip: An analysis based on the Peierls concept, J. Mech. Phys. Solids 40 (2) (1992) 239–271. doi:10.1016/S0022-5096(05)

80012-2.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022509605800122

[31] G. I. Taylor, The mechanism of plastic deformation of crystals. part i.—theoretical, Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character 145 (855) (1994) 362–387. doi:10.1098/rspa.1934.0106.
URL https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1934.0106

[32] J. P. Hirth, J. Lothe, Theory of Dislocations, Wiley, 1982.

[33] P. Lacombe, L. Beaujard, Application of etch figures on pure aluminum (99,99%) to the study of some micrographic problems, J. Inst. Metals 74 (1948) 81–97.

[34] A. Korner, H. P. Karnthaler, Weak-beam studies of composite dislocations and dislocations gliding on (001) planes in silver, Philos. Mag. A 44 (2) (1981) 275–284. doi:10.1080/01418618108239533.
URL https://doi.org/10.1080/01418618108239533

[35] J. Bonneville, J. Douin, On the asymmetrical dissociation of Lomer dislocations, Philos. Mag. Lett. 62 (4) (1990) 247–251. doi:10.1080/09500839008215130.
URL https://doi.org/10.1080/09500839008215130

[36] K. A. Afanasyev, F. Sansoz, Strengthening in gold nanopillars with nanoscale twins, Nano Lett. 7 (7) (2007) 2056–2062. doi:10.1021/nl0709591.
URL https://doi.org/10.1021/nl0709591

[37] Z. X. Wu, Y. W. Zhang, D. J. Srolovitz, Dislocation–twin interaction mechanisms for ultrahigh strength and ductility in nanotwinned metals, Acta Mater. 57 (15) (2009) 4508–4518. doi:10.1016/j.actamat.2009.06.015.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409003632

[38] Z. X. Wu, Y. W. Zhang, M. H. Jhon, J. R. Greer, D. J. Srolovitz, Nanostructure and surface effects on yield in Cu nanowires, Acta Mater. 61 (6) (2013) 1831–1842. doi:10.1016/j.actamat.2012.11.053.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412008622

[39] J. Cai, F. Wang, C. Lu, Y. Y. Wang, Structure and stacking-fault energy in metals Al, Pd, Pt, Ir, and Rh, Phys. Rev. B 69 (22) (2004) 224104. doi:10.1103/PhysRevB.69.224104.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.224104

[40] J. A. Venables, Deformation twinning in face-centred cubic metals, Philos. Mag. A 6 (63) (1961) 379–396. doi:10.1080/14786436108235892.
URL https://doi.org/10.1080/14786436108235892

[41] E. El-Danaf, S. R. Kalidindi, R. D. Doherty, Influence of grain size and stacking-fault energy on deformation twinning in fcc metals, Metall. Mater. Trans. A 30 (5) (1999) 1223–1233. doi:10.1007/s11661-999-0272-9.
URL https://doi.org/10.1007/s11661-999-0272-9

[42] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter, Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation, Nat. Mater. 1 (1) (2002) 45–49. doi:10.1038/nmat700.
URL https://www.nature.com/articles/nmat700

[43] B. Q. Li, M. L. Sui, B. Li, E. Ma, S. X. Mao, Reversible twinning in pure aluminum, Phys. Rev. Lett. 102 (20) (2009) 205504. doi:10.1103/PhysRevLett.102.205504.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.205504

[44] S. Lee, J. Im, Y. Yoo, E. Bitzek, D. Kiener, G. Richter, B. Kim, S. H. Oh, Reversible cyclic deformation mechanism of gold nanowires by twinning–detwinning transition evidenced from in situ TEM, Nat. Commun. 5 (1) (2014) 3033. doi:10.1038/ncomms4033.
URL https://www.nature.com/articles/ncomms4033

[45] R. J. Asaro, S. Suresh, Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins, Acta Mater. 53 (12) (2005) 3369–3382. doi:10.1016/j.actamat.2005.03.047.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645405001990

[46] A. G. Frøseth, P. M. Derlet, H. Van Swygenhoven, Twinning in nanocrystalline fcc metals, Adv. Eng. Mater. 7 (1) (2005) 16–20. doi:10.1002/adem.200400163.
URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.200400163

[47] H. Van Swygenhoven, P. Derlet, Atomistic simulations of dislocations in fcc metallic nanocrystalline materials, Dislocations Solids Tribute FRN Nabarro 14 (1) (2008).

[48] Z. H. Jin, S. T. Dunham, H. Gleiter, H. Hahn, P. Gumbsch, A universal scaling of planar fault energy barriers in face-centered cubic metals, Scr. Mater. 64 (7) (2011) 605–608. doi:10.1016/j.scriptamat.2010.11.033.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646210007918

[49] M. Chassagne, M. Legros, D. Rodney, Atomic-scale simulation of screw dislocation/coherent twin boundary interaction in al, au, cu and ni, Acta Mater. 59 (4) (2011) 1456–1463. doi:10.1016/j.actamat.2010.11.007.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410007512

[50] A. Hunter, R. F. Zhang, I. J. Beyerlein, T. C. Germann, M. Koslowski, Dependence of equilibrium stacking fault width in fcc metals on the γ-surface, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2) (2013) 025015. doi:10.1088/0965-0393/21/2/025015.
URL https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/21/2/025015

[51] E. B. Tadmor, S. Hai, A peierls criterion for the onset of deformation twinning at a crack tip, J. Mech. Phys. Solids 51 (5) (2003) 765–793. doi:10.1016/S0022-5096(03)00005-X.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002250960300005X

[52] Z. H. Jin, P. Gumbsch, E. Ma, K. Albe, K. Lu, H. Hahn, H. Gleiter, The interaction mechanism of screw dislocations with coherent twin boundaries in different face-centred cubic metals, Scr. Mater. 54 (6) (2006-03-01) 1163–1168. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.11.072.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964620500802X

[53] R. Béjaud, Formation et extension de macles de déformation dans des nanostructures cfc : simulations numériques, université de Poitiers, thèse de doctorat (2017).
URL https://www.theses.fr/2017POIT2318

[54] S. Oh, M. Legros, D. Kiener, P. Gruber, G. Dehm, In situ TEM straining of single crystal Au films on polyimide: Change of deformation mechanisms at the nanoscale, Acta Mater.

55 (16) (2007) 5558–5571. doi:10.1016/j.actamat.2007.06.015.
URL https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407004181

[55] X.-M. Luo, X.-F. Zhu, G.-P. Zhang, Nanotwin-assisted grain growth in nanocrystalline gold films under cyclic loading, Nat. Commun. 5 (1) (2014) 3021. doi:10.1038/ncomms4021.
URL https://www.nature.com/articles/ncomms4021

[56] X. Ke, J. Ye, Z. Pan, J. Geng, M. F. Besser, D. Qu, A. Caro, J. Marian, R. T. Ott, Y. M. Wang, F. Sansoz, Ideal maximum strengths and defect-induced softening in nanocrystalline-nanotwinned metals, Nat. Mater. 18 (11) (2019) 1207–1214. doi:10.1038/s41563-019-0484-3.
URL https://www.nature.com/articles/s41563-019-0484-3

[57] J. Drieu La Rochelle, Caractérisation in situ et à différentes échelles de l'évolution sous traction de nanomacles dans un film d'or monocristallin, université de Poitiers, thèse de doctorat (2020).
URL https://www.theses.fr/2020POIT2253

[58] X. Guo, Y. Xia, Repulsive force vs. source number: Competing mechanisms in the yield of twinned gold nanowires of finite length, Acta Mater. 59 (6) (2011) 2350–2357. doi:10.1016/j.actamat.2010.12.031.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410008633

[59] H. Y. Song, Y. Sun, Effect of coherent twin boundary and stacking fault on deformation behaviors of copper nanowires, Comput. Mater. Sci. 104 (2015) 46–51. doi:10.1016/j.commatsci.2015.03.052.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025615002256

[60] J. Bian, X. Niu, H. Zhang, G. Wang, Atomistic deformation mechanisms in twinned copper nanospheres, Nanoscale Res. Lett. 9 (1) (2014) 335. doi:10.1186/1556-276X-9-335.
URL https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-335

[61] Y. Wen, Y. Zhang, Q. Wang, J. C. Zheng, Z. Z. Zhu, Orientation-dependent mechanical properties of Au nanowires under uniaxial loading, Comput. Mater. Sci. 48 (3) (2010)

513–519. doi:10.1016/j.commatsci.2010.02.015.
URL https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927025610000807

[62] J. W. Matthews, Role of deformation twins in the fracture of single-crystal films, Acta Metall. 18 (1) (1970) 175–181. doi:10.1016/0001-6160(70)90081-7.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616070900817

[63] J. Drieu La Rochelle, P. Godard, C. Mocuta, D. Thiaudière, J. Nicolai, M. F. Beaufort, M. Drouet, P. O. Renault, Study of uniaxial deformation behavior of 50 nm-thick thin film of gold single crystal using in situ x-ray pole figure measurements, Surf. Coat. Technol. 377 (2019) 124878. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.06.103.
URL https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.103

[64] G. Dehm, S. Oh, P. Gruber, M. Legros, F. Fischer, Strain compensation by twinning in Au thin films: experiment and model, Acta Mater. 55 (19) (2007) 6659–6665. doi:10.1016/j.actamat.2007.08.027.
URL https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407005757

[65] P. A. Gruber, C. Solenthaler, E. Arzt, R. Spolenak, Strong single-crystalline au films tested by a new synchrotron technique, Acta Mater. 56 (8) (2008) 1876–1889. doi:10.1016/j.actamat.2007.12.043.
URL https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.12.043

[66] X. Zhang, A. Misra, Superior thermal stability of coherent twin boundaries in nanotwinned metals, Scr. Mater. 66 (11) (2012) 860–865. doi:10.1016/j.scriptamat.2012.01.026.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646212000437

[67] X. H. Chen, L. Lu, K. Lu, Electrical resistivity of ultrafine-grained copper with nanoscale growth twins, J. Appl. Phys. 102 (8) (2007) 083708. doi:10.1063/1.2799087.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2799087

[68] K. Oh-ishi, Z. Horita, D. J. Smith, R. Z. Valiev, M. Nemoto, T. G. Langdon, Fabrication and thermal stability of a nanocrystalline ni–al–cr alloy: Comparison with pure cu and

ni, J. Mater. Res. 14 (11) (1999) 4200–4207. doi:10.1557/JMR.1999.0569.
URL https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/fabrication-and-thermal-stability-of-a-nanocrystalline-nialcr-alloy-co4431FC26CBCD03D56BA0D93D35A0CBF2

[69] M.-J. de Haas, Grain boundary phenomena and failure of aluminium alloys, University Library Groningen [Host], 2001.

[70] L. Priester, Joints de Grains, Les, Ed. Techniques Ingénieur, 2006.

[71] O. B. M. Hardouin Duparc, A review of some elements in the history of grain boundaries, centered on Georges Friedel, the coincident 'site' lattice and the twin index, J. Mater. Sci. 46 (12) (2011) 4116–4134. doi:10.1007/s10853-011-5367-1.
URL https://doi.org/10.1007/s10853-011-5367-1

[72] D. L. Olmsted, S. M. Foiles, E. A. Holm, Survey of computed grain boundary properties in face-centered cubic metals: I. Grain boundary energy, Acta Mater. 57 (13) (2009) 3694–3703. doi:10.1016/j.actamat.2009.04.007.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409002274

[73] U. Wolf, F. Ernst, T. Muschik, M. W. Finnis, H. F. Fischmeister, The influence of grain boundary inclination on the structure and energy of $\sum = 3$ grain boundaries in copper, Philos. Mag. A 66 (6) (1992) 991–1016. doi:10.1080/01418619208248003.
URL https://doi.org/10.1080/01418619208248003

[74] A. P. Sutton, R. W. Balluffi, Overview no. 61 on geometric criteria for low interfacial energy, Acta Metall. 35 (9) (1987) 2177–2201. doi:10.1016/0001-6160(87)90067-8.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616087900678

[75] M. A. Tschopp, D. L. McDowell, Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium, Philos. Mag. 87 (2007) 3147–3173. doi:10.1080/14786430701255895.
URL https://doi.org/10.1080/14786430701255895

[76] A. Hallil, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feaugas, Correlation between vacancy formation and $\sum 3$ grain boundary structures in nickel from atomistic simulations, Philos. Mag. 96 (2016) 2088–2114. doi:10.1080/14786435.2016.1189616.
URL https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1189616

[77] D. Hofmann, M. W. Finnis, Theoretical and experimental analysis of near $\sum$ 3 (211) boundaries in silver, Acta Metall. Mater. 42 (10) (1994) 3555–3567. doi:10.1016/0956-7151(94)90488-X.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/095671519490488X

[78] D. L. Medlin, S. M. Foiles, D. Cohen, A dislocation-based description of grain boundary dissociation: application to a 90° ⟨110⟩ tilt boundary in gold, Acta Mater. 49 (18) (2001) 3689–3697. doi:10.1016/S1359-6454(01)00284-1.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645401002841

[79] J. Wang, O. Anderoglu, J. P. Hirth, A. Misra, X. Zhang, Dislocation structures of $\sum 3$ {112} twin boundaries in face centered cubic metals, Appl. Phys. Lett. 95 (2) (2009) 021908. doi:10.1063/1.3176979.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3176979

[80] J. Wang, A. Misra, J. P. Hirth, Shear response of $\sum 3\{112\}$ twin boundaries in face-centered-cubic metals, Phys. Rev. B 83 (6) (2011) 064106. doi:10.1103/PhysRevB.83.064106.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.064106

[81] B. Amin-Ahmadi, H. Idrissi, R. Delmelle, T. Pardoen, J. Proost, D. Schryvers, High resolution transmission electron microscopy characterization of FCC→9R transformation in nanocrystalline palladium films due to hydriding, Appl. Phys. Lett. 102 (7) (2013) 071911. doi:10.1063/1.4793512.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4793512

[82] J. Gu, Y. Tang, S. Ni, M. Song, Effect of stacking fault energy on the split length of 9R phase in coarse-grained Cu-Al alloys, Mater. Charact. 142 (2018) 9–14. doi:10.1016/

j.matchar.2018.05.021.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104458031830500X

[83] D. P. Field, B. W. True, T. M. Lillo, J. E. Flinn, Observation of twin boundary migration in copper during deformation, Mater. Sci. Eng. A 372 (1) (2004) 173–179. doi:10.1016/j.msea.2003.12.044.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303014709

[84] C. Chen, J. Liu, Z. Wang, Microstructure stability and evolution in CVD carbonyl Ni materials upon annealing – grain growth and detwinning process, Mater. Sci. Eng. A 558 (2012) 285–297. doi:10.1016/j.msea.2012.08.003.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312011100

[85] H. Sun, C. V. Singh, A molecular dynamics study of dislocation ejection and shear coupling associated with incoherent twin boundary migration, Mater. 16 (2021) 101111. doi:10.1016/j.mtla.2021.101111.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589152921001149

[86] J. Li, H. Qu, J. Bai, Grain boundary engineering during the laser powder bed fusion of TiC/316l stainless steel composites: New mechanism for forming TiC-induced special grain boundaries, Acta Mater. 226 (2022) 117605. doi:10.1016/j.actamat.2021.117605.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421009836

[87] S. Chu, X. Zhao, S. Song, X. Wang, B. Sun, P. Liu, Nanoindentation investigation of incoherent twin boundary migration in Au nanocrystalline films, Mater. Charac. 190 (2022) 112018. doi:10.1016/j.matchar.2022.112018.

URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104458032200300X

[88] C. Chichi, Experimental study of the microstructural evolution of chemical vapor deposited nickel upon annealing., univsersité d'Ottawa, thèse de doctorat (2012).

URL https://central.bac-lac.gc.ca/.item?id=MR76042&op=pdf&app=Library

[89] H. Sun, C. Deng, Adapted solute drag model for impurity-controlled grain boundary motion, J. Mater. Res. 29 (12) (2014) 1369–1375. doi:10.1557/jmr.2014.136.

URL https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/adapted-solute-drag-model-for-impuritycontrolled-grain-boundary-motion629D3E1790EE1E08DF4A887DE02742A9

[90] H. Sun, S. Fu, C. Chen, Z. Wang, C. V. Singh, Kinetics of annealing-induced detwinning in chemical vapor deposited nickel, Acta Mater. 178 (2019) 263–274. doi:10.1016/j.actamat.2019.08.010.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645419305208

[91] H. Sun, C. V. Singh, Temperature dependence of grain boundary excess free volume, Scr. Mater. 178 (2020) 71–76. doi:10.1016/j.scriptamat.2019.10.046.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646219306396

[92] Y. Chen, H. Wang, M. A. Kirk, M. Li, J. Wang, X. Zhang, Radiation induced detwinning in nanotwinned Cu, Scr. Mater. 130 (2017) 37–41. doi:10.1016/j.scriptamat.2016.10.033.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646216305371

[93] L. Zhang, Y. Shibuta, C. Lu, X. Huang, Atomistic simulation of the interaction between point defects and twin boundary, physi. status solidi B 255 (9) (2018) 1800228. doi:10.1002/pssb.201800228.
URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201800228

[94] T. He, H. Xie, G. Wei, G.-H. Lu, An atomistic study of the thermal and anti-thermal behavior of incoherent twin step migration under an elastic energy driving force, Comput. Mater. Sci. 214 (2022-11-01) 111748. doi:10.1016/j.commatsci.2022.111748.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025622004633

[95] A. Kumar, J. Wang, C. N. Tomé, First-principles study of energy and atomic solubility of twinning-associated boundaries in hexagonal metals, Acta Mater. 85 (2015) 144–154. doi:10.1016/j.actamat.2014.11.015.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645414008593

[96] O. MacKain, Modélisation du maclage à l'échelle atomique dans les métaux hexagonaux : germination et migration de disconnections dans le zirconium, le titane et le magnésium,

univsersité de Lyon, thèse de doctorat (2017).
URL https://www.theses.fr/2017LYSE1134

[97] J. J. Bean, K. P. McKenna, Origin of differences in the excess volume of copper and nickel grain boundaries, Acta Mater. 110 (2016) 246–257. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.040.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416301136

[98] C. L. Jia, A. Thust, Investigation of atomic displacements at a $\sum 3$ {111} twin boundary in $BaTiO_3$ by means of phase-retrieval electron microscopy, Phys. Rev. Lett. 82 (25) (1999) 5052–5055. doi:10.1103/PhysRevLett.82.5052.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.5052

[99] H. Gholizadeh, C. Draxl, P. Puschnig, The influence of interstitial carbon on the γ-surface in austenite, Acta Mater. 61 (1) (2013) 341–349. doi:10.1016/j.actamat.2012.09.066.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412006994

[100] A. Goyal, Y. Li, A. Chernatynskiy, J. S. Jayashankar, M. C. Kautzky, S. B. Sinnott, S. R. Phillpot, The influence of alloying on the stacking fault energy of gold from density functional theory calculations, Comput. Mater. Sci. 188 (2021) 110236. doi:10.1016/j.commatsci.2020.110236.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025620307278

[101] W. M. Stobbs, G. J. Wood, D. J. Smith, The measurement of boundary displacements in metals, Ultramicroscopy 14 (1) (1984) 145–154. doi:10.1016/0304-3991(84)90119-0.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304399184901190

[102] K. L. Merkle, Quantification of atomic-scale grain boundary parameters by high-resolution electron microscopy, Ultramicroscopy 40 (3) (1992-03-01) 281–290. doi:10.1016/0304-3991(92)90125-4.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304399192901254

[103] J. W. Matthews, W. M. Stobbs, Measurement of the lattice displacement across a coincidence grain boundary, Philos. Mag. 36 (2) (1977) 373–383. doi:10.1080/

14786437708244941.
URL https://doi.org/10.1080/14786437708244941

[104] S. Plimpton, Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, J. Comput. Phys. 117 (1) (1995) 1–19. doi:10.1006/jcph.1995.1039.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X

[105] M. E. Fisher, The free energy of a macroscopic system, Archive for Rational Mechanics and Analysis 17 (5) (1964) 377–410. doi:10.1007/BF00250473.
URL https://doi.org/10.1007/BF00250473

[106] J. W. Martin, Many-body forces in metals and the brugger elastic constants, J. Phys. C : Solid State Phys. 8 (18) (1975) 2837. doi:10.1088/0022-3719/8/18/005.
URL https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/8/18/005

[107] E. B. Tadmor, R. E. Miller, Modeling Materials : Continuum, Atomistic and Multiscale Techniques, Cambridge University Press, 2011.

[108] J. K. Nørskov, N. D. Lang, Effective-medium theory of chemical binding: Application to chemisorption, Phys. Rev. B 21 (6) (1980) 2131–2136. doi:10.1103/PhysRevB.21.2131.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.2131

[109] M. S. Daw, M. I. Baskes, Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals, Phys. Rev. Lett. 50 (17) (1983) 1285–1288. doi:10.1103/PhysRevLett.50.1285.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1285

[110] M. S. Daw, M. I. Baskes, Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, Physi. Rev. B 29 (12) (1984) 6443–6453. doi:10.1103/PhysRevB.29.6443.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.6443

[111] G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Phys. Rev. B 47 (1) (1993) 558–561. doi:10.1103/PhysRevB.47.558.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558

[112] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, Comput. Mater. Sci. 6 (1) (1996) 15–50. doi:10.1016/0927-0256(96)00008-0.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080

[113] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Phys. Rev. B 54 (16) (1996) 11169–11186. doi:10.1103/PhysRevB.54.11169.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169

[114] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (18) (1996) 3865–3868. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865

[115] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B 59 (3) (1999) 1758–1775. doi:10.1103/PhysRevB.59.1758.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758

[116] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, Phys. Rev. B 33 (12) (1986) 7983–7991. doi:10.1103/PhysRevB.33.7983.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.7983

[117] G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M. W. Finnis, Simple N-body potentials for the noble metals and nickel, Philos. Mag. A 56 (6) (1987) 735–756. doi:10.1080/01418618708204485.
URL https://doi.org/10.1080/01418618708204485

[118] G. Grochola, S. P. Russo, I. K. Snook, On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method, J. Chem. Phys. 123 (20) (2005) 204719. doi:10.1063/1.2124667.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2124667

[119] M. I. Baskes, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,

Phys. Rev. B 46 (5) (1992) 2727–2742. doi:10.1103/PhysRevB.46.2727.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.2727

[120] B.-J. Lee, J.-H. Shim, M. I. Baskes, Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method, Phys. Rev. B 68 (14) (2003) 144112. doi:10.1103/PhysRevB.68.144112.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.144112

[121] O. Nial, A. Almin, A. Westgren, Röntgenanalyse der systeme gold-antimon und silber-zinn, Z. Phys. Chem. 14B (1) (1931) 81–90. doi:10.1515/zpch-1931-1409.
URL https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-1931-1409/html

[122] T. J. Balk, K. J. Hemker, High resolution transmission electron microscopy of dislocation core dissociations in gold and iridium, Philos. Mag. A 81 (6) (2001) 1507–1531. doi:10.1080/01418610108214360.
URL https://doi.org/10.1080/01418610108214360

[123] J. R. Neighbours, G. A. Alers, Elastic constants of silver and gold, Phys. Rev. 111 (3) (1958) 707–712. doi:10.1103/PhysRev.111.707.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.111.707

[124] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler, P. Gumbsch, Structural relaxation made simple, Phys. Rev. Lett. 97 (17) (2006) 170201. doi:10.1103/PhysRevLett.97.170201.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.170201

[125] T. Plantenga, Parallel unconstrained minimization of potential energy in LAMMPS (1997). doi:10.2172/572698.
URL https://www.osti.gov/biblio/572698

[126] R. S. Dembo, S. C. Eisenstat, T. Steihaug, Inexact Newton methods, SIAM J. Numer. Anal. 19 (2) (1982) 400–408. doi:10.1137/0719025.
URL https://epubs.siam.org/doi/abs/10.1137/0719025

[127] D. P. O'Leary, A discrete Newton algorithm for minimizing a function of many variables, Math. Program. 23 (1) (1982) 20–33. doi:10.1007/BF01583777.
URL https://doi.org/10.1007/BF01583777

[128] T. Schlick, M. Overton, A powerful truncated newton method for potential energy minimization, J. Comput. Chem. 8 (7) (1987) 1025–1039. doi:10.1002/jcc.540080711.
URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540080711

[129] P. Derreumaux, G. Zhang, T. Schlick, B. Brooks, A truncated newton minimizer adapted for CHARMM and biomolecular applications, J. Comput. Chem. 15 (5) (1994) 532–552. doi:10.1002/jcc.540150506.
URL https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540150506

[130] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham, S. DeBolt, D. Ferguson, G. Seibel, P. Kollman, AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules, Comput. Phys. Commun. 91 (1) (1995) 1–41. doi:10.1016/0010-4655(95)00041-D.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001046559500041D

[131] J. E. Dennis, R. B. Schnabel, Numerical Methods for Unconstrained Optimization and Nonlinear Equations, Appl. Math., 1996. doi:10.1137/1.9781611971200.
URL https://epubs.siam.org/doi/book/10.1137/1.9781611971200

[132] E. Polak, G. Ribiere, Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées, Revue française d'informatique et de recherche opérationnelle. Série rouge 3 (16) (1969) 35–43.

[133] L. Verlet, Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules, Phys. Rev. 159 (1) (1967) 98–103. doi:10.1103/PhysRev.159.98.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98

[134] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, Mol.

Phys. 52 (2) (1984) 255–268. doi:10.1080/00268978400101201.
URL https://doi.org/10.1080/00268978400101201

[135] W. G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, Phys. Rev. A 31 (3) (1985) 1695–1697. doi:10.1103/PhysRevA.31.1695.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695

[136] D. J. Evans, B. L. Holian, The nose–hoover thermostat, J. Chem. Phys. 83 (8) (1985) 4069–4074. doi:10.1063/1.449071.
URL https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.449071

[137] S. Melchionna, G. Ciccotti, B. Lee Holian, Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size, Mol. Phys. 78 (3) (1993) 533–544. doi:10.1080/00268979300100371.
URL https://doi.org/10.1080/00268979300100371

[138] A. Stukowski, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the open visualization tool, Model. Simulat. Mater. Sci. Eng. 18 (1) (2009) 015012. doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012.
URL https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012

[139] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters, J. Phys. Chem. 91 (19) (1987) 4950–4963. doi:10.1021/j100303a014.
URL https://doi.org/10.1021/j100303a014

[140] D. Faken, H. Jónsson, Systematic analysis of local atomic structure combined with 3d computer graphics, Comput. Mater. Sci. 2 (2) (1994) 279–286. doi:10.1016/0927-0256(94)90109-0.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025694901090

[141] A. Stukowski, Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 20 (4) (2012) 045021. doi:10.1088/0965-0393/20/4/045021.
URL https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/20/4/045021

[142] A. Stukowski, K. Albe, Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data, Model. Simul. Mater. Sci. Eng. 18 (8) (2010) 085001. doi:10.1088/0965-0393/18/8/085001.
URL https://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/8/085001

[143] M. Tang, W. C. Carter, R. M. Cannon, Diffuse interface model for structural transitions of grain boundaries, Phys. Rev. B 73 (2) (2006) 024102. doi:10.1103/PhysRevB.73.024102.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.024102

[144] P. Cantwell, T. Frolov, T. Rupert, A. Krause, C. Marvel, G. Rohrer, J. Rickman, M. Harmer, Grain boundary complexion transitions, Ann. Rev. Mater. Res. 50 (2020). doi:10.1146/annurev-matsci-081619-114055.

[145] T. Ma, H. Kim, N. Mathew, D. J. Luscher, L. Cao, A. Hunter, Dislocation transmission across $\sum 3\{112\}$ incoherent twin boundary: a combined atomistic and phase-field study, Acta Mater. 223 (2022) 117447. doi:10.1016/j.actamat.2021.117447.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645421008260

[146] C. Deng, F. Sansoz, Fundamental differences in the plasticity of periodically twinned nanowires in Au, Ag, Al, Cu, Pb and Ni, Acta Mater. 57 (20) (2009) 6090–6101. doi:10.1016/j.actamat.2009.08.035.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409005473

[147] C. Deng, F. Sansoz, Size-dependent yield stress in twinned gold nanowires mediated by site-specific surface dislocation emission, Appl. Phys. Lett. 95 (9) (2009) 091914. doi:10.1063/1.3222936.
URL https://doi.org/10.1063/1.3222936

[148] S. M. A. A. Alvi, A. Faiyad, M. A. M. Munshi, M. Motalab, M. M. Islam, S. Saha, Cyclic and tensile deformations of gold–silver core shell systems using newly parameterized MEAM potential, Mech. Mater. 169 (2022) 104304. doi:10.1016/j.mechmat.2022.104304.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167663622000850

[149] L. Velasco, A. M. Hodge, The mobility of growth twins synthesized by sputtering: Tailoring the twin thickness, Acta Mater. 109 (2016) 142–150. doi:10.1016/j.actamat.2016.02.042.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964541630115X

[150] N. Bernstein, E. B. Tadmor, Tight-binding calculations of stacking energies and twinnability in fcc metals, Phys. Rev. B 69 (9) (2004) 094116. doi:10.1103/PhysRevB.69.094116.
URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.094116

[151] M. Chen, E. Ma, K. J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang, X. Cheng, Deformation twinning in nanocrystalline aluminum, Science 300 (5623) (2003) 1275–1277. doi:10.1126/science.1083727.
URL https://www.science.org/doi/10.1126/science.1083727

[152] G. Geandier, D. Thiaudière, R. N. Randriamazaoro, R. Chiron, S. Djaziri, B. Lamongie, Y. Diot, E. Le Bourhis, P. O. Renault, P. Goudeau, A. Bouaffad, O. Castelnau, D. Faurie, F. Hild, Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response, Rev. Sci. Instrum. 81 (10) (2010) 103903. doi:10.1063/1.3488628.
URL https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3488628

Résumé

Les défauts cristallins peuvent jouer un rôle important dans l'amélioration des propriétés des matériaux. C'est le cas pour les matériaux nano-maclés qui combinent une grande résistance mécanique et une bonne ductilité. Nous avons utilisé des expériences *in-situ* de diffraction des rayons X pour étudier le comportement des macles dans deux films minces d'épaisseurs différentes. Les résultats ont montré du maclage avec une désorientation des macles lors de la traction. Le calcul de la déformation élastique des plans parallèles à la surface montre que le film fin a une plus grande limite d'élasticité que le film épais, bien qu'il semble fissurer dans la suite de l'essai. Nous avons parallèlement réalisé des simulations atomistiques afin de mieux comprendre les mécanismes observés expérimentalement. Nous nous sommes en particulier concentrés sur les joints cohérents {111} et les joints incohérents de type {112}. Dans un premier temps, les énergies et les excès de volume introduits par ces joints de macle dans le cristal ont été quantifiés. Le joint de macle incohérent, constitué de dislocations partielles de Shockley, se dissocie par le glissement de certaines dislocations, ce qui amène à la formation d'une phase appelée 9R. Plusieurs paramètres ont été utilisés pour discuter de l'épaisseur de cette phase 9R. Dans un second temps, les interactions entre joints de macle ont été étudiées. La portée des interactions entre joints de macle a été déterminée et son lien avec le champ de déplacement induit par les joints de macle a été analysé. Il en ressort également que pour un matériau contraint l'excès de volume induit par les joints de macle génère une déformation élastique qui peut influencer les propriétés mécaniques du matériau, comme par exemple la limite d'élasticité. Enfin, l'étude numérique de la traction d'un film mince nano-maclé a permis d'observer majoritairement le démaclage dans le matériau, et le glissement de dislocations parfaites dissociées à partir des jonctions entre joints de macle. Une comparaison a été faite entre les simulations numériques et les expériences sur l'évolution du volume de macle. L'observation ou non de la phase 9R dans les échantillons expérimentaux a aussi été discutée.

Mots-clés : Simulations atomistiques, Diffraction des rayons X, Joints de macle, Film mince, Or.

Abstract

The crystalline defects may play an important role in the improvement of the properties of materials. This is the case for nano-twinned materials, which combine high mechanical strength with good ductility. We have used *in-situ* X-ray diffraction experiments to study the behaviour of twins in two thin films of different thicknesses. The results showed that twinning appeared with a disorientation of the twins under tension. Calculation of the elastic deformation of planes parallel to the surface showed that the thin film had a higher yield strength than the thick film, although it appears to crack in the rest of the test. In parallel, we performed atomistic simulations to better understand the mechanisms observed experimentally. In particular, we focused on {111} coherent twin boundaries and {112} incoherent twin boundaries. As a first step, the energies and excess volumes introduced by these twin boundaries into the crystal were quantified. The incoherent twin boundary, made up of partial Shockley dislocations, dissociates through the glide of certain dislocations, leading to the formation of a phase called 9R. Several parameters were used to discuss the width of this 9R phase. Secondly, the interactions between twin boundaries were studied. The extent of the interactions between twin boundaries was determined and its relation with the displacement field induced by the twin boundaries was analysed. It was also shown that for a constrained material, the excess volume induced by the twin boundaries generates elastic deformation which can influence the mechanical properties of the material, such as the yield strength. Finally, a numerical study of the tensile test of a nano-twinned thin film made it possible to observe mainly the detwinning in the material, and the glide of dissociated perfect dislocations from the junctions between twin boundaries. A comparison was made between numerical simulations and experiments on the evolution of the twin volume. The presence or not of the 9R phase in the experimental sample has also been discussed.

Keywords: : Atomistic simulations, X-ray diffraction, Twin boundary, Thin film, Gold.