
Table des matières

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introduction | 23 |
| 2 | L'approche en champ de phase et les effets d'irradiation | 29 |
| 2.1 | L'approche de champ de phase : un saut d'échelles | 30 |
| 2.1.1 | Définition d'un paramètre d'ordre | 30 |
| 2.1.2 | Dérivation de l'énergie libre de Landau-Ginzburg | 33 |
| 2.1.3 | Le saut d'échelle spatiale : longueur de corrélation et épaisseur des interfaces . . | 37 |
| 2.1.4 | Formulation du champ de phase et mécanismes de diffusion | 41 |
| 2.1.5 | Les fluctuations thermiques | 46 |
| 2.2 | L'effet de l'irradiation : le modèle de mélange ionique | 46 |
| 2.2.1 | L'approche macroscopique pour les effets balistiques de l'irradiation | 47 |
| 2.2.2 | Fluctuations associées au mélange ionique | 53 |
| 2.3 | L'équation de Cahn-Hilliard-Cook avec prise en compte du mélange ionique | 55 |
| 2.3.1 | Hypothèses utilisées pour l'équation | 55 |
| 2.3.2 | Adimensionnalisation | 57 |
| 3 | Étude de l'équation adimensionnelle | 59 |
| 3.1 | Le schéma numérique déterministe | 60 |
| 3.1.1 | L'équation déterministe | 60 |
| 3.1.2 | Établissement du schéma numérique | 61 |
| 3.1.3 | Étude numérique de la stabilité et de la précision du schéma | 64 |
| 3.1.4 | Simulation de la microstructure | 69 |
| 3.2 | Le schéma numérique probabiliste | 74 |
| 3.2.1 | L'équation différentielle stochastique | 74 |
| 3.2.2 | Impact du bruit sur la microstructure | 75 |
| 3.2.3 | Étude du vieillissement | 80 |
| 3.3 | L'approche autocohérente | 83 |
| 3.3.1 | Calcul du facteur de structure | 83 |
| 3.3.2 | Limite de solubilité pour les précipités | 92 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.4 | Étude de la microstructure | 96 |
| 3.4.1 | Étude de la distribution des tailles d'agrégats en l'absence de bruit | 97 |
| 3.4.2 | Lien entre la taille $\langle d \rangle$ des nodules et la distance entre voisins $2\pi/k_\infty$ | 100 |
| 3.4.3 | Étude de la fonction de corrélation de paire des précipités | 102 |
| 4 | Étude du système AgCu | 105 |
| 4.1 | Détermination des paramètres thermodynamiques | 106 |
| 4.1.1 | Ajustement des coefficients de l'énergie libre homogène de Landau | 107 |
| 4.1.2 | Détermination de l'épaisseur des interfaces | 109 |
| 4.2 | Détermination des paramètres d'irradiation Γ et R | 114 |
| 4.2.1 | Présentation de la méthode | 114 |
| 4.2.2 | Simulation par MARLOWE de l'irradiation de AgCu par différents ions | 115 |
| 4.3 | Couplage du paramètre d'ordre avec le champ élastique | 117 |
| 4.4 | Calcul de la mobilité de AgCu | 121 |
| 4.4.1 | La mobilité hors irradiation | 122 |
| 4.4.2 | La mobilité sous irradiation | 124 |
| 4.4.3 | Les échelles spatiales et temporelles | 127 |
| 5 | De la simulation à l'expérience | 133 |
| 5.1 | La microstructure de l'alliage AgCu | 133 |
| 5.1.1 | Pseudo-diagramme de phase sous irradiation dans le plan (Φ, T) | 134 |
| 5.1.2 | Calcul de la fluence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire | 135 |
| 5.1.3 | Limites de solubilité de AgCu sous irradiation | 136 |
| 5.2 | Analyse de la microstructure par diffraction | 138 |
| 5.2.1 | Principe de la méthode | 138 |
| 5.2.2 | Détermination de l'intensité du faisceau diffracté | 139 |
| 5.2.3 | Simulations GISAXS associées à deux microstructures | 143 |
| 6 | Conclusion | 147 |
| | Bibliographie | 151 |
| | Annexes | 160 |
| A | Propriétés du schéma numérique | 161 |
| A.1 | Convergence des solutions de l'équation déterministe vers un attracteur global | 161 |
| A.2 | Schéma semi-implicite en temps : stabilité et constante de découpage des gradients | 164 |
| A.3 | Approche spectrale et conservation de la gradient stabilité | 169 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------------|
| B Approche autocohérente | 173 |
| B.1 Établissement de l'équation autocohérente | 173 |
| B.2 Facteur de structure normalisé et loi d'échelle | 178 |
| C Déplacements induits par l'irradiation | 183 |
| C.1 Pouvoir d'arrêt inélastique | 183 |
| C.2 Choix des paramètres de collisions binaires | 183 |
| C.3 Validation des paramètres : comparaison de MARLOWE avec la dynamique moléculaire | 188 |
| D Articles publiés | 191 |

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Représentation schématique 1D d'un cristal de paramètre de maille a_0 , de plusieurs cellules mésoscopiques de taille ℓ , et de la densité de probabilité de présence des atomes $\rho(x, t)$. | 30 |
| 2.2 | Densité d'énergie libre de Landau f_h pour une transition de phase du premier ordre . . | 35 |
| 2.3 | Longueur de corrélation $\xi(T)$ en fonction de la température T | 38 |
| 2.4 | Fonction sinus de Jacobi $\text{sn}(\cdot, p)$ pour trois valeurs du paramètre p | 40 |
| 2.5 | Diagramme de phase dans le plan (η, T) pour un alliage binaire AB de type AgCu. | 45 |
| 2.6 | Schéma d'une cascade de déplacements et de ses sous-cascades. | 48 |
| 2.7 | Spectres énergétiques des neutrons dans certains réacteurs nucléaires de fission (données AIEA CRP dpa 2015). | 49 |
| 2.8 | Comparaison entre le spectre cumulé de PKA (<i>Primary Knock on Atoms</i>) dans AgCu produit par un spectre énergétique de neutrons de type REP (—), et par une irradiation aux ions Ar 800 keV sur AgCu (—). | 50 |
| 2.9 | Densité de déplacements obtenue sur un grand nombre de cascades et approximation par une exponentielle. | 51 |
| 2.10 | Approximation de la transformée de Fourier $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ de la loi de déplacements atomiques par une fonction de Cauchy. | 54 |
| 3.1 | Schéma de la méthode de décomposition des gradients pour la fonctionnelle d'énergie libre f_λ , en une fonction strictement convexe f_c et une fonction strictement concave f_e | 62 |
| 3.2 | Schéma des étapes de discrétisation complète des équations. | 64 |
| 3.3 | Stabilité Lyapunov du schéma déterministe : fonctionnelle de Lyapunov discrète $\mathcal{L}(\phi_N^n)$ pour différents Δt | 66 |
| 3.4 | Étude numérique de l'ordre de convergence en espace et en temps, basé sur $\epsilon_N^{\Delta t}$ | 67 |
| 3.5 | Localisation de l'erreur du schéma déterministe. | 68 |
| 3.6 | Fonction de corrélation $G(\mathbf{x} , t)$ hors et sous irradiation. | 70 |
| 3.7 | Facteur de structure $S(\mathbf{k} , t)$ hors et sous irradiation. | 70 |
| 3.8 | Loi de Porod pour le facteur de structure hors et sous irradiation. | 72 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.9 | Loi universelle pour le facteur de structure $k_m^2(t)S(\mathbf{k} , t) / \ S(., t)\ _1 = F(\mathbf{k} /k_m)$ | 73 |
| 3.10 | Ordre de convergence forte en temps basée sur $\langle \epsilon_N^{\Delta t} \rangle$, pour le schéma stochastique développé et comparaison avec le schéma d'Euler. | 76 |
| 3.11 | Fonctionnelle de Lyapunov stochastique $\mathcal{L}^\epsilon(\phi_N^n)$ et états quasi-stationnaires. | 77 |
| 3.12 | Microstructure du système bruité : solutions (ϕ_k^n) pour des intensités du bruit croissantes. | 78 |
| 3.13 | Diminution de l'amplitude des solutions due au bruit : coupe des solutions (ϕ_k^n) | 78 |
| 3.14 | Existence d'une loi universelle pour le facteur de structure du système bruité. | 79 |
| 3.15 | Évolution de la loi universelle pour le facteur de structure du système bruité avec ϵ | 79 |
| 3.16 | Évolution de k_∞^ϵ pour ϵ variant de 0 à 1.5. | 80 |
| 3.17 | Vieillessement hors et sous irradiation : fonction de corrélation à deux temps $G(t, t_w)$ et fonction réponse $R(t, t_w)$ | 82 |
| 3.18 | Erreurs relatives des développements de Taylor de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ autour de 1. | 85 |
| 3.19 | Loi universelle sous irradiation obtenue par l'approche autocohérente pour le facteur de structure. | 87 |
| 3.20 | Pseudo-diagramme de phase sous irradiation obtenu par une approche autocohérente et validation par les simulations numériques. | 89 |
| 3.21 | Échelle spatiale en temps long k_∞^2 dans le domaine de création de nodules, obtenu par l'approche autocohérente et comparaison avec les simulations numériques. | 91 |
| 3.22 | Cinétique de grossissement obtenue par l'approche autocohérente et comparaison avec des simulations numériques. | 92 |
| 3.23 | Limites de solubilité obtenues par simulations numériques dans les trois domaines du pseudo-diagramme de phase | 93 |
| 3.24 | Amplitude des solutions dans le domaine de démixtion obtenue par une approche perturbative et comparaison aux simulations numériques. | 94 |
| 3.25 | Fonction $\hat{\phi}(\mathbf{k}, t \rightarrow \infty)$ dans le domaine de création de nodules : présence de 4 harmoniques de k_∞ | 95 |
| 3.26 | Limites de solubilité pour différentes valeurs de λ et $\bar{\phi}$ dans le domaine de création de nodules | 96 |
| 3.27 | Distribution des tailles d'agrégats obtenues numériquement et comparaison avec la distribution d'Ostwald. | 98 |
| 3.28 | Distribution des tailles de nodules dans le domaine de création de nodules pour différentes valeurs de W et R , et microstructure associée. | 99 |
| 3.29 | Localisation dans le pseudo-diagramme de phase des 6 couples (R, W) étudiés, et ajustements par des distributions de loi log-normale des différentes distributions. | 100 |
| 3.30 | Schéma illustrant l'écart entre la taille $\langle d \rangle$ des nodules et π/k_∞ | 101 |

TABLE DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| 3.31 Comparaison entre la taille moyenne des nodules $\langle d \rangle$ obtenue par analyse d'images de microstructures, et la longueur caractéristiques associée à k_{∞} . | 102 |
| 3.32 Distribution radiale $g(r)$ des nodules pour les couples (R, W) étudiés et ajustement par une fonction de Percus-Yevick | 103 |
| 4.1 Schéma d'une transition de phase du premier ordre et discontinuité du paramètre d'ordre. | 106 |
| 4.2 Diagramme de phase expérimental pour l'alliage AgCu et courbe binodale de Landau obtenue par ajustement sur la courbe binodale expérimentale. | 107 |
| 4.3 Coefficients phénoménologiques de Landau $a_2(T)$, $a_3(T)$ et $a_4(T)$ ajustés sur le diagramme expérimental. | 109 |
| 4.4 Positions atomiques avant et après relaxation par une approche dynamique moléculaire, dans le système Ag pur/Cu pur en épitaxie. | 110 |
| 4.5 Pas composite Monte Carlo Metropolis pour l'interdiffusion de Ag/Cu. | 111 |
| 4.6 Ajustement dans le formalisme de Landau des interfaces Ag/Cu obtenues par une approche Monte Carlo à différentes températures. | 112 |
| 4.7 Profil de déplacements atomiques dans Ag ₅₀ Cu ₅₀ polycristal, induite par des ions Kr (1 MeV) et Ar (500 keV), obtenue avec le programme BCA MARLOWE. | 116 |
| 4.8 Surface d'isovaleurs de l'énergie élastique $\langle \Delta E_{el} \rangle$. | 121 |
| 4.9 Comparaison entre les coefficients de diffusion expérimentaux de Ag dans AgCu faiblement concentré en Cu, dans Ag pur, de $c_V^{eq} D_V$ et mobilités hors irradiation. | 124 |
| 4.10 Coefficients de diffusion des défauts ponctuels de Ag et Cu. | 125 |
| 4.11 Mobilité totale sous irradiation pour l'alliage AgCu en fonction du flux et de la température. | 127 |
| 4.12 Échelle spatiale l_0 (et ξ) et paramètres α et λ en fonction de la température pour AgCu. | 128 |
| 4.13 Échelle de temps de la diffusion pour AgCu hors et sous irradiation en fonction du flux et de la température. | 129 |
| 4.14 Intensité réduite d'irradiation W , rayon réduit d'irradiation R/l_0 , et variance réduite du bruit ϵ pour AgCu en fonction du flux et de la température. | 130 |
| 5.1 Concentration des ions incidents Kr d'énergie incidente 1 MeV, des défauts ponctuels et des déplacements dans la cascade, et évolution de Γ avec la profondeur. | 134 |
| 5.2 Pseudo-diagramme de phase pour AgCu dans le plan (Φ, T) obtenu par notre approche et comparaison avec des observations expérimentales. | 135 |
| 5.3 Fonctionnelle de Lyapunov normalisée pour AgCu soumis à un flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), à $T = 320 \text{ K}$ et temps réel nécessaire pour atteindre l'état stationnaire dans le domaine de création de nodules. | 136 |
| 5.4 Limites de solubilité pour AgCu dans le plan (Φ, T) . | 137 |
| 5.5 Schéma des montages SAXS et GISAXS. | 139 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.6 | Coefficients de Fresnel $T(\alpha)$ et profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha)$ | 140 |
| 5.7 | Zoom de la microstructure du matériau AgCu irradié sur une boîte de simulation de 80 nm \times 80 nm utilisées pour les simulations GISAXS. | 141 |
| 5.8 | Microstructure, distribution $P(d)$ des tailles de précipités, et distribution radiale $g(r)$ (normalisée par $2\pi/k_\infty$) des centres des précipités de cuivre au sein du matériau AgCu irradié sur une boîte de simulation de 80 nm \times 80 nm utilisées pour les simulations GISAXS. | 142 |
| 5.9 | Facteur de structure $\mathcal{S}^{\text{PY}}(x)$ obtenu par transformée de Fourier d'une fonction de Perkus-Yeick et facteur de forme $F(x)$ utilisés pour réaliser les simulations GISAXS. | 143 |
| 5.10 | Intensité GISAXS matrice AgCu vierge et irradié. | 144 |
| A.1 | Représentation schématique de la convergence des solutions vers un attracteur global \mathcal{A} | 162 |
| B.1 | $f(\theta, k/k_m)$ dans le domaine de création de nodules | 180 |
| B.2 | $f_1(\theta, k/k_m)$, $f_2(\theta, k/k_m)$ et $f_3(\theta, k/k_m)$ dans le domaine de création de nodules | 180 |
| B.3 | $\exp(-2tk_m^4 f(\theta, k/k_m))$ dans les domaines de création de nodules et de démixtion, pour $t = 100$ et $k/k_m \geq 0.4$ | 181 |
| C.1 | Potentiel de paire et pouvoir d'arrêt inélastique | 184 |
| C.2 | Calibrage de l'énergie de liaison H_V^r dans le direction $\langle 011 \rangle$ pour MARLOWE. | 187 |
| C.3 | Nombres de lacunes N_V , de déplacements N_d et rayon d'irradiation R pour Cu : comparaison SRIM, MARLOWE et dynamique moléculaire. | 189 |

Liste des tableaux

| | | |
|------|--|-----|
| 3.1 | Présentation des deux cas tests pour le schéma numérique. Cas 1 : $(\lambda, R, W) = (0, (0), 0)$ et cas 2 : $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$ | 65 |
| 3.2 | Ordres de convergence en temps et en espace du schéma déterministe dans les cas 1 et 2. | 67 |
| 3.3 | Étude de la loi de Porod pour le facteur de structure hors et sous irradiation | 72 |
| 3.4 | Étude de la loi de Porod pour le facteur de structure hors et sous irradiation | 90 |
| 3.5 | Diamètre moyen $\langle d \rangle$ des nodules de chaque microstructure étudiée, obtenu par ajustement par une distribution log-normale. | 100 |
| 3.6 | Coefficient de proportionnalité reliant la distance entre premiers voisins $2\pi/k_\infty$ au diamètre moyen des nodules $\langle d \rangle$. La relation 3.4.2 est vérifiée. | 102 |
| 4.1 | Échelle spatiale de la diffusion l_0 , longueur de corrélation ξ et constante de raideur des interfaces κ obtenues par l'ajustement des résultats Monte Carlo. | 113 |
| 4.2 | Fractions atomiques d'équilibre (hors interfaces) : comparaison des valeurs expérimentales et des simulations Monte Carlo. | 113 |
| 4.3 | Données physiques du matériau AgCu utilisées pour les simulations MARLOWE et les calculs de mobilité. | 115 |
| 4.4 | Ions et énergies incidents et statistique de simulation | 115 |
| 4.5 | Ensemble des propriétés des cascades de déplacements obtenues par MARLOWE pour une irradiation aux ions He, Ne, Ar et Kr sur AgCu. | 117 |
| 4.6 | Constantes élastiques pour Ag, Cu et AgCu. | 118 |
| 4.7 | Loi d'Arrhenius pour les coefficients de diffusion isotopiques de Ag et Cu issues de données expérimentales. | 123 |
| 4.8 | Enthalpies et entropies de formation et de migration de lacunes et d'interstitiels dans l'argent et le cuivre. | 125 |
| 4.9 | Échelles spatiales l_0 , ξ et R pour le système AgCu irradié aux ions Kr. | 128 |
| 4.10 | Échelles de temps t_0 et Γ^{-1} pour AgCu irradié aux ions Kr en fonction de la température. | 129 |
| 4.11 | Paramètres réduits W , R/l_0 et ϵ pour AgCu irradié aux ions Kr, en fonction de la température. | 131 |
| 5.1 | Nombre d'itérations nécessaire pour atteindre l'état stationnaire à $T = 320$ K. | 137 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.2 | Indice optique n pour la longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) pour Ag et Cu | 140 |
| 5.3 | Limites de solubilité, tailles des précipités de cuivre et facteur de contraste pour le matériau AgCu vierge, et fréquence et distance moyenne de déplacements pour le matériau irradié à $T = 320 \text{ K}$, aux ions Kr (1 MeV) de flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ | 142 |
| C.1 | Paramètres numériques MARLOWE et SRIM | 185 |
| C.2 | Calibrage de l'énergie de liaison pour les séquences de remplacements, H_V^r par comparaison entre la dynamique moléculaire et MARLOWE dans les 3 directions privilégiées d'un réseau cfc. | 187 |
| C.3 | Propriétés physiques et paramètres MARLOWE utilisés pour le cuivre. | 188 |

Chapitre 1

Introduction

Les propriétés physiques des matériaux sont intrinsèquement liées à leur microstructure. À titre d'exemple, la présence de dopant dans la zircone yttrée est indispensable à son utilisation comme sonde à oxygène, et l'existence d'impuretés dans le silicium modifie sa structure de bande, et incidemment ses performances dans la microélectronique. Dans l'aérospatiale enfin, les alliages légers à base d'aluminium sont durcis par la formation de précipités Al_2Cu , qui s'opposent au glissement des dislocations. Or, anticiper l'évolution de la microstructure complexe d'un matériau en condition d'usage, c'est-à-dire soumis à de fortes contraintes mécaniques ou thermiques, est d'une importance cruciale pour l'industrie. Une telle maîtrise du « vieillissement » repose sur une compréhension claire des mécanismes physiques responsables de l'évolution de la microstructure sur plusieurs échelles d'espace et de temps. En effet, la connaissance de la répartition des atomes au sein du matériau permet de déterminer la force thermodynamique, dont l'action à l'échelle micronique est responsable de la croissance des grains. L'échelle de temps s'étale quant à elle du temps de saut d'une lacune (environ 10^{-13} secondes), au temps caractéristique de la croissance d'un grain par diffusion (de l'ordre de 10^{-6} secondes). Modéliser le comportement d'un matériau, et prédire l'évolution de ses propriétés microstructurelles, nécessite donc de comprendre l'imbrication de ces différentes échelles de temps et d'espace, et en particulier d'estimer dans quelle mesure une échelle est déterminée par l'échelle inférieure. Cette problématique est encore plus cruciale pour les matériaux soumis à des irradiations neutroniques dans un réacteur nucléaire. En effet, l'évolution de la microstructure y est alors conditionnée par deux mécanismes distincts, introduits par l'irradiation. Tout d'abord, lorsqu'un matériau est soumis à un faisceau de particules incidentes (neutrons, protons ou ions lourds), certains atomes sont éjectés de leur site par ces particules, et mettent à leur tour en mouvement d'autres atomes du cristal : il se crée alors une cascade de déplacements [1], à l'issue de laquelle une forte proportion d'atomes, originellement dans leur position initiale, se retrouvent sur d'autres sites cristallins. Ce processus dit de mélange balistique est par essence stochastique, car les collisions projectile-atome ont elles-mêmes un caractère aléatoire. Ces déplacements atomiques ont lieu à l'échelle fondamentale

comme ils s'étalent sur quelques angströms, et existent sur quelques picosecondes. À un niveau supérieur, l'existence de collisions va induire une surconcentration en défauts ponctuels, principaux vecteurs de diffusion dans les métaux [2, 3]. Celle-ci va être responsable d'une augmentation des coefficients de diffusion thermique, et entraîner une accélération de la diffusion [4, 5] à l'échelle de la cascade de déplacements, soit la centaine de nanomètres, et sur l'échelle de temps de la diffusion soit 10^{-6} secondes. Par ailleurs, les cascades de déplacements sont loin d'être uniformes : elles présentent des domaines fortement désordonnés, appelés sous-cascades de déplacements [6], introduisant une échelle spatiale et temporelle supplémentaire pour l'irradiation. Il en résulte de brusques variations des concentrations atomiques sur différentes échelles, bien plus petites que les variations spatiales des champs de déformation et de température. La microstructure résultante est alors le fruit de mécanismes s'échelonnant sur deux ordres de grandeur spatiale, et six ordres de grandeur temporelle. Une difficulté supplémentaire introduite par l'irradiation, est qu'elle porte le matériau très loin de son état d'équilibre, et situe ainsi l'étude de sa dynamique hors du cadre de la réponse linéaire, fréquemment utilisée pour les traitements thermo-mécaniques habituels [7]. Le but de ce travail de thèse est donc de réaliser une modélisation multi-échelles [8], à la fois dans l'espace et dans le temps, pour simuler le vieillissement des microstructures sous irradiation. En revanche, nous n'aborderons pas dans ce travail l'impact de cette microstructure sur les propriétés d'usage. Une telle analyse exige de resserrer notre définition de la microstructure. Dans ce travail, elle désignera l'existence de différentes phases cristallines ou d'agrégats, ainsi que la donnée de leur taille et de leur distribution spatiale.

L'étude des milieux condensés, et notamment les solides sous irradiation, s'en remet fréquemment à la simulation numérique, pour son caractère prédictif et pour son coût généralement plus faible d'utilisation. Il existe trois grandes classes de simulations numériques permettant d'appréhender *in silico* le comportement des solides sous irradiation. La première technique est fondée sur l'intégration des équations du mouvement des particules composant le solide sous irradiation. Ces simulations, dites de dynamique moléculaire (DM), donnent accès à la dynamique réelle du système [9]. Cependant, l'intégration numérique des équations impose des pas de temps de l'ordre de 10^{-15} s, limitant la durée totale de simulation de l'ensemble des trajectoires à 10^{-10} secondes. De plus, cette méthode n'est en mesure de gérer que les trajectoires de quelques millions d'atomes, correspondant à des échelles spatiales de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Si de telles échelles de temps et d'espace sont suffisantes pour obtenir des informations sur certaines propriétés dynamiques telles les coefficients de diffusion, pour lesquels le temps de relaxation est bien inférieur à 10^{-10} s, elles ne le sont pas pour décrire la microstructure, dont le temps de formation est au moins celui de la diffusion, et l'échelle spatiale celle du grain. La seconde approche repose sur les techniques Monte Carlo (MC), au sein desquelles les réalisations d'une chaîne de Markov se substituent à la dynamique réelle du système [10]. Le parcours de cette chaîne nécessite un algorithme chargé de sélectionner les configurations physiques. Le plus connu d'entre eux est l'algorithme de Metropolis [11], dont la

matrice de transition est déterminée par le bilan détaillé, ce qui garantit la convergence vers une configuration d'équilibre. Cette approche souffre néanmoins de certaines limitations. En premier lieu, la convergence vers l'état d'équilibre peut s'avérer très lente. À titre d'exemple, il faut formellement un nombre $N \sim \xi^2$ de tirages pour permettre à un atome au centre d'un agrégat de taille ξ , d'en atteindre le bord, sans que cela n'induisse de changement de la microstructure. Par ailleurs, pour un système soumis à des irradiations, le bilan détaillé n'est *a priori* pas satisfait, ce qui invalide cette approche. Malgré ces deux limitations, des approches dites de Monte Carlo Cinétique (KMC) ont été développées pour décrire la microstructure sous irradiation [12]. Mais celles-ci imposent de définir des règles *ad hoc* difficilement justifiables, pour générer des nouvelles configurations, ce qui rend leur utilisation ardue pour des alliages. Enfin, les techniques Monte Carlo dans leur ensemble sont soumises à des limitations d'échelles comparables à celles de la dynamique moléculaire, comme elles ne sont elles aussi applicables que sur des boîtes de simulation d'une dizaine de nanomètres¹. Ces deux types d'approches numériques (DM et MC) ne sont ainsi pas adaptées à l'échelle spatiale et temporelle de la microstructure sous irradiation.

La troisième technique, dite de champ de phase, se fonde sur l'observation selon laquelle certaines propriétés macroscopiques du système composé d'un grand nombre de particules ne dépendent pas des détails à l'échelle atomique [13]. Cette idée est intensivement utilisée en physique statistique, et présuppose l'existence d'une certaine universalité [14]. Le formalisme de Landau [15] représente une forme très aboutie de cette idée. Son utilisation connaît depuis quelques années un renouveau pour décrire des microstructures complexes associées à la solidification [16], ou l'évolution des microstructures des matériaux métalliques [17, 18, 19, 20]. Selon une telle approche, il n'est pas nécessaire de connaître la position de tous les atomes sur de faibles échelles de temps associées aux vibrations atomiques (de l'ordre de 10^{-12} secondes). Au contraire, le système étudié peut se décrire par la connaissance de son unique densité, sur des échelles de temps longs (supérieure à la microseconde), et d'espace de l'ordre de quelques nanomètres. Ceci permet de réaliser un saut d'échelle spatiale important, et d'atteindre un gain de six ordres de grandeur sur les simulations de dynamiques moléculaire, en nous plaçant par construction sur l'échelle idoine de temps, celle de la diffusion. De plus, le caractère discret de l'échelle atomique est remplacé par une fonction continue, ce qui permet de diminuer fortement le nombre de degrés de liberté du système. En contrepartie, une telle approche ne peut décrire certains objets, tels les dislocations dans les solides cristallins. Si cette approche est devenue habituelle pour l'étude du vieillissement de matériaux multiphasés hors irradiation, l'introduction des effets d'irradiation dans ce formalisme est un champ d'étude nouveau et complexe. En effet, les cascades de déplacements sont habituellement étudiées à l'échelle atomique. Cependant, il est possible de décrire les effets d'irradiation par l'intermédiaire de la densité atomique. Cette approche, proposée pour la première fois par Sigmund et Gras-Marti [21, 22] sous le nom de « mélange ionique », s'appuie sur l'idée que la

1. Elles ne possèdent par construction pas d'échelle de temps.

microstructure n'est pas sensible à l'impact isolé de chaque cascade, mais plutôt à l'impact cumulé d'un grand nombre de cascades de déplacements. Il est alors possible de remplacer la description spatialement hétérogène, et temporellement aléatoire d'une cascade, par une cascade moyenne. Ainsi, l'impact balistique de l'irradiation se résume à deux paramètres mésoscopiques, le déplacement moyen et la fréquence moyenne de déplacements dans la cascade [23, 24, 25]. Ce travail de thèse a pour but d'appliquer cette méthode de champ de phase pour décrire l'évolution de la microstructure sous irradiation. L'enjeu principal de l'étude de thèse a donc consisté à modifier une équation de champ de phase en lui ajoutant un terme traduisant l'impact de l'irradiation.

Afin de tester la véracité d'une telle approche pour prédire l'évolution de la microstructure des matériaux hors et sous irradiation, nous avons focalisé notre étude sur le composé AgCu, très étudié depuis de nombreuses années [26, 27]. Au sein de cet alliage métallique, il se produit hors irradiation un phénomène de démixtion, durant lequel les précipités riches en cuivre (resp. argent) se créent pour un domaine défini de composition. Le mécanisme associé à cette démixtion a déjà été formalisé par Cahn [28, 29] dans le cadre d'une approche de type champ de phase, intensivement utilisée en métallurgie sous le nom d'équation de Cahn-Hilliard [30, 31, 32]. Hors irradiation, les groupes d'espace des précipités et de la matrice sont identiques, et la formation de précipités est induite par une transformation isostructurale décrite par un scalaire. Ainsi, sous irradiation, il est possible de modéliser l'évolution de la microstructure par la seule connaissance de ce scalaire. Sur le plan expérimental, les atomes de cuivre et d'argent possèdent des numéros atomiques très différents, ce qui rend aisée leur observation par diffraction. Enfin, ce matériau s'oxyde très peu et se révèle très facile à produire.

Dans le chapitre qui suit l'introduction, nous présentons notre modèle de champ de phase. Nous nous sommes attachés à souligner le saut d'échelle spatiale inhérent à la notion de paramètre d'ordre. Les effets d'irradiation sont ensuite introduits dans ce formalisme par l'application du modèle de mélange ionique pour les cascades de déplacements. Par analogie avec l'approche de Cook [33], nous ajoutons de surcroît un bruit additif traduisant le caractère aléatoire des effets d'irradiation dans le cadre d'une équation de type Langevin. Ce chapitre expose en détails les hypothèses fortes associées au traitement des effets d'irradiation, ainsi que leurs limitations.

Le chapitre suivant présente les propriétés de cette équation non linéaire. En particulier, nous démontrons qu'elle possède une fonctionnelle de Lyapunov, dont les minima correspondent à l'état stationnaire induit par l'irradiation. Celle-ci permet de développer un schéma numérique déterministe dans l'espace de Fourier, dont les propriétés de stabilité et de consistance, détaillées dans ce chapitre, s'articulent autour de l'existence d'une telle fonctionnelle. Nous développons ensuite un second schéma numérique original pour résoudre l'équation de Langevin. Celui-ci nous permet de constater que les solutions de cette équation vérifient sous irradiation le théorème de fluctuation-dissipation, violé hors irradiation. Enfin, nous élaborons une méthode analytique inspirée des travaux de Bray

[34] pour résoudre cette équation. Cette approche, validée par les simulations numériques, permet d'établir un « pseudo-diagramme de phase » adimensionnel pour la signature de la microstructure des alliages AB isostructuraux.

Le chapitre 4 est dédié à la détermination des coefficients phénoménologiques utilisés par l'équation étudiée au chapitre précédent, dans le cas particulier de l'alliage AgCu. Il réalise ainsi le saut de l'échelle atomique à l'échelle mésoscopique du champ de phase. Le diagramme de phase expérimental permet à ce titre de calibrer les coefficients de Landau, et ainsi d'extraire une forme explicite de l'énergie libre homogène. L'analyse de l'évolution de ces coefficients avec la température montre clairement que l'apparition de précipités s'inscrit dans le cadre du formalisme de Landau pour les transitions de phase. Ensuite, des simulations atomistiques utilisant un potentiel interatomique propre à l'alliage AgCu, fournissent le coefficient de raideur conditionnant le profil d'interface dans le modèle de Landau-Lifshitz. Enfin, des simulations BCA permettent de calculer les paramètres d'irradiation en fonction du flux et de la température d'irradiation. Finalement, l'impact de l'irradiation sur la mobilité est estimé par le biais d'une approche de type cinétique chimique. À basse température, la mobilité obtenue sous irradiation s'avère très différente de la mobilité thermique.

Le dernier chapitre permet de simuler pour un cas réel la microstructure induite par différentes valeurs du couple flux-température, seuls paramètres accessibles à l'expérimentateur, une fois fixée l'énergie de l'ion incident. Les simulations numériques fournissent en effet la distribution de tailles des précipités, leur enrichissement, ainsi que leur corrélation spatiale, permettant *in fine* de simuler le diagramme de diffraction attendu dans une expérience de diffraction aux rayons X en incidence rasante (GISAXS) [35], directement accessible par l'expérience pour valider l'approche présentée dans ce document. Malheureusement, il ne nous a pas été possible de réaliser des telles expériences faute de temps.

Nous concluons ce travail en résumant les résultats obtenus, et les limitations associées à cette approche. Cette analyse nous permet de dégager les perspectives qui nous semblent opportunes pour mieux comprendre la stabilité des matériaux sous irradiation.



Chapitre 2

L'approche en champ de phase et les effets d'irradiation

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 2.1 L'approche de champ de phase : un saut d'échelles | 30 |
| 2.1.1 Définition d'un paramètre d'ordre | 30 |
| 2.1.2 Dérivation de l'énergie libre de Landau-Ginzburg | 33 |
| 2.1.3 Le saut d'échelle spatiale : longueur de corrélation et épaisseur des interfaces . | 37 |
| 2.1.4 Formulation du champ de phase et mécanismes de diffusion | 41 |
| 2.1.5 Les fluctuations thermiques | 46 |
| 2.2 L'effet de l'irradiation : le modèle de mélange ionique | 46 |
| 2.2.1 L'approche macroscopique pour les effets balistiques de l'irradiation | 47 |
| 2.2.2 Fluctuations associées au mélange ionique | 53 |
| 2.3 L'équation de Cahn-Hilliard-Cook avec prise en compte du mélange ionique | 55 |
| 2.3.1 Hypothèses utilisées pour l'équation | 55 |
| 2.3.2 Adimensionnalisation | 57 |

Ce chapitre commence par introduire la notion de paramètre d'ordre, utilisée pour décrire le potentiel thermodynamique. Cette grandeur, intrinsèquement liée au concept de symétrie du cristal, s'interprète dans le formalisme de Landau comme l'enveloppe de la densité atomique, résultant d'une moyenne spatiale et temporelle. En réalisant une telle moyenne spatiale, nous nous affranchissons de l'échelle atomique, et atteignons un gain de deux ordres de grandeur. La moyenne temporelle rend quant à elle possible l'étude de l'évolution du système sur des échelles de temps bien supérieures à celles des vibrations du réseau cristallin, et permet un gain de six ordres de grandeur temporelle par rapport aux simulations de dynamique moléculaire, rendant l'approche champ de phase très séduisante pour décrire l'évolution à l'échelle de la microstructure. Par sa description en gros-grain

du système, l'utilisation du paramètre d'ordre entraîne néanmoins une perte de l'information relative aux fluctuations du potentiel thermodynamique à l'échelle atomique. Il est alors nécessaire de réintroduire artificiellement ces fluctuations dans les équations via un terme de bruit gaussien. En suivant l'approche de Cook, nous ajoutons ainsi dans la deuxième partie un bruit thermique additif à l'équation de Cahn-Hilliard. Nous présentons ensuite dans ce chapitre un moyen pour décrire les effets de mélange ionique induits par les collisions atomiques sur de telles échelles d'espace et de temps. Ce travail constitue l'apport original de notre étude à l'approche en champ de phase. Nous discutons en particulier les conditions de validité de la description d'une cascade de déplacements dans le cadre du champ de phase. Finalement, nous écrivons notre équation centrale sous forme adimensionnée, qui servira de point de départ à l'étude du chapitre 3. Le modèle ainsi mis en place s'inscrit dans le cadre général d'une approche multi-échelles pour l'étude de la microstructure des matériaux.

2.1 L'approche de champ de phase : un saut d'échelles

2.1.1 Définition d'un paramètre d'ordre

En se fondant sur les travaux de Pierre Curie portant sur la symétrie des phases, Landau a introduit la notion de paramètre d'ordre pour décrire les transitions de phase, ce qui a constitué la première approche d'un saut d'échelle. Plutôt que de décrire un système à partir de la connaissance des trajectoires des atomes dans l'espace des phases comme cela est l'usage dans les approches atomistiques, Landau a privilégié l'approche thermodynamique, où l'état d'équilibre est décrit par la donnée d'un potentiel thermodynamique dépendant du paramètre d'ordre.

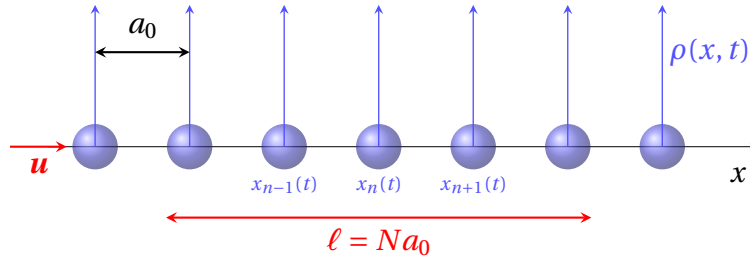


FIGURE 2.1 – Représentation schématique en dimension 1 d'un cristal, selon le vecteur unitaire \mathbf{u} . Les atomes sont disposés en $x_n(t) = na_0 + u(t)$ (tel que $|u(t)| \ll 1$ et $\langle x_n(t) \rangle = na_0$). La densité de présence des atomes $\rho(x, t)$ est modélisée par un peigne de Dirac à une température $T = 0$ K. $\ell = Na_0$ est la taille d'une cellule mésoscopique.

Afin de mieux décrire la notion de paramètre d'ordre, nous considérons l'exemple élémentaire d'un cristal parfait unidimensionnel, constitué de sites atomiques espacés périodiquement d'une distance caractéristique a_0 , et définissons une cellule « mésoscopique », de taille $\ell \equiv Na_0$, comme l'illustre la figure 2.1. La densité atomique $\rho(x, t)$ est alors le nombre d'atomes par unité de longueur :

$$\rho(x, t) = \left\langle \frac{1}{\ell} \sum_{n=1}^N \delta[x - x_n(t)] \right\rangle, \quad (2.1.1)$$

telle que $\langle \rho(x, t) \rangle = N/\ell = \rho_0$. En vertu du principe d'ergodicité, il est possible d'identifier la moyenne sur les configurations $\langle \cdot \rangle$, à la moyenne temporelle $\langle \cdot \rangle_t$ sur les positions $x_n(t)$, sur une durée t très grande par rapport à la période de vibration τ des atomes ($\tau \simeq 10^{-13}$ secondes). Ceux-ci sont alors fixés à leur position moyenne $\langle x_n(t) \rangle = na_0$. Par construction du cristal, la densité $\rho(x, t)$ est invariante par toute translation de vecteur $\mathbf{t} = a_0 \mathbf{u}$. Il est donc possible de la décomposer en série de Fourier selon les modes $k = 2\pi/a_0$ du réseau réciproque :

$$\rho(x, t) = \sum_k \hat{\rho}(k, t) e^{ikx} + c.c.. \quad (2.1.2)$$

En utilisant l'expression 2.1.1 de $\rho(x, t)$, le k^e terme de la série s'écrit alors :

$$\hat{\rho}(k, t) = \frac{1}{\ell} \int_{-\ell/2}^{\ell/2} \rho(x, t) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\ell} \left\langle \sum_{n=1}^N e^{-ikx_n(t)} \right\rangle. \quad (2.1.3)$$

En traitant ensuite séparément le mode $k = 0$ correspondant à ρ_0 , nous obtenons l'expression suivante de $\rho(x, t)$:

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_0 \sum_{k \neq 0} \left[\left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{-ikx_n(t)} \right\rangle \right] e^{ikx} + c.c., \quad (2.1.4)$$

que nous réécrivons formellement :

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_0 \sum_{k \neq 0} \eta_N(k, t) f_k(x), \quad \text{avec} \quad \eta_N(k, t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N e^{-ikx_n(t)} \right\rangle, \quad f_k(x) = e^{ikx}. \quad (2.1.5)$$

ρ résulte donc de la contribution d'une grandeur à variations spatiales rapides $f_k(x)$, associées à l'échelle atomique, et d'une grandeur $\eta_N(k, t)$ à variations spatiales lentes, définie sur la cellule de taille $\ell = Na_0$. $\eta_N(k, t)$ s'interprète ainsi comme l'enveloppe des positions atomiques, et correspond dans ce cas simple à la notion de paramètre d'ordre. Sa définition repose sur une moyenne spatiale permettant d'opérer un saut d'échelle, et de diminuer le nombre de degrés de liberté du système. De plus, par la moyenne temporelle $\langle \cdot \rangle$, elle permet de laisser de côté les fluctuations rapides du réseau cristallin, et de ne garder que l'évolution lente du système, d'où le saut d'échelle temporelle. Pour des échelles d'espace importantes, $(\ell/a_0)^3 \sim N^3$, et des échelles de temps très grandes par rapport au temps de vibration τ , il est alors possible de passer de la description fondamentale de la matière au formalisme de la thermodynamique, avec l'introduction du potentiel thermodynamique de l'étude. Dans l'ensemble (N, V, T) , ce potentiel est l'énergie libre F , qui s'écrit à une température T fixée :

$$F(N, V, T) = F(T, \rho) = F_T(\rho) = F(\eta_N(k, t)), \quad (2.1.6)$$

comme l'échelle atomique a été négligée. Ce potentiel s'annule par ailleurs en des points particuliers k^* du réseau réciproque, fixes pour une transition de phase donnée, correspondant aux minima de F . En vertu du critère de Lifshitz [36] excluant la présence de termes linéaires dans le développement limité de F autour de k^* , l'approximation $k = k^*$ est valable au plus bas ordre, et $\eta_N(k, t) = \eta_N(k^*, t)$ ne dépend plus que de t , pour un nombre d'atomes N donné dans la cellule mésoscopique : $\eta_N(k^*, t) \equiv \eta_N(t)$. Ainsi, le paramètre d'ordre $\eta_N(t)$ ne varie spatialement que sur des échelles supérieures à Na_0 , et des échelles de temps de l'ordre de la diffusion atomique ($\sim 10^{-6}$ secondes). Dans ces conditions, le potentiel thermodynamique F ne dépend plus que du paramètre d'ordre $\eta_N(t) \equiv \eta(t)$.

La décomposition 2.1.5 de ρ sur la base de fonctions spatiales ($f_k(x)$), s'interprète dans le formalisme de Landau [15], comme sa décomposition selon les représentations irréductibles e^{ikx} du groupe de translation du cristal en dimension 1 [37]. Dans un cadre plus général, et en dimension quelconque, un cristal à l'équilibre dans sa phase de plus haute symétrie, est caractérisé par son invariance selon un ensemble de symétries formant le groupe d'espace du cristal, parmi les 230 groupes d'espace caractérisant les solides. Ce groupe comprend des symétries ponctuelles comme les inversions ou les rotations, des translations selon un vecteur du réseau de Bravais, et le cas échéant des translations hélicoïdales. Dans le cadre de la théorie des représentations irréductible de groupe [38], la densité $\rho(x, t)$ est invariante par le groupe d'espace de la phase de plus haute symétrie, et se décompose selon les représentations irréductibles Γ_p du groupe d'espace de la phase de plus haute symétrie [36, 39] :

$$\rho(x, t) = \rho_0 + \rho_0 \sum_p \left\{ \sum_{j=1}^{j_p} \eta_j^{(p)}(k, t) f_j^{(p)}(x) \right\}, \quad (2.1.7)$$

où la p -ième représentation irréductible Γ_p est de dimension j_p , et de base $(f_j^{(p)}(x))_{j=1, j_p}$. Cette écriture permet de rendre compte de la perte des symétries propres à une unique représentation irréductible Γ_p , lors d'une transition de phase vers une phase de plus basse symétrie. Lors d'une telle transition, le p -ième paramètre d'ordre $\eta^{(p)} = (\eta_j^{(p)})$ devient non nul, et $\delta\rho = \rho - \rho_0$ n'est plus invariante par le sous ensemble p de symétries. La connaissance de $\delta\rho$ ainsi obtenue en fonction de l'unique paramètre d'ordre $\eta^{(p)}$ de dimension j_p , renomé η , permet de définir $F(\eta(t))$.

Comme dans l'exemple en dimension 1, η est en réalité défini sur une cellule mésoscopique de taille caractéristique $\ell = Na_0$, ce qui nous incite à l'indexer par N : $\eta = \eta_N$. Rien dans le formalisme développé jusque là n'impose la valeur de N . L'introduction d'impuretés ou d'interfaces, sources d'inhomogénéité dans le système de plus basse symétrie, génère des variations spatiales du paramètre d'ordre η_N , sur des échelles très grandes par rapport à la maille a_0 . Sur de telles échelles spatiales, il est possible de définir la variation spatiale du paramètre d'ordre η_N , d'une cellule de taille $\ell = Na_0$ à l'autre, en introduisant la variable d'espace x , dont les variations n'ont de sens que sur des distances $|\delta x| > \ell$. $\eta_N(t)$ peut ainsi être renomé $\eta(x, t)$. Visuellement, cela revient à définir un maillage mésoscopique de la matière, dont la finesse est fixée par le choix de la taille ℓ des cellules. $\eta_N(t)$ est alors défini sur chaque

cellule, puis s'interprète comme une fonction continue $\eta(\mathbf{x}, t)$ à l'échelle de la microstructure. Cette définition d'une variable continue ne doit cependant pas faire oublier que l'approche est incapable de rendre compte de toute fluctuation d'extension spatiale inférieure à ℓ , dont le choix détermine la sensibilité maximale du paramètre d'ordre. Cette insensibilité de l'approche à de telles fluctuations se traduit aussi par la décorrélation de $\eta(\mathbf{x}, t)$ d'une cellule à l'autre, vis à vis de ces fluctuations, ce qui nous invite, pour choisir ℓ , à calculer la fonction de corrélation spatiale $G(\mathbf{x})$ du système. Si ce calcul peut s'effectuer dans le cas général d'un paramètre d'ordre η de dimension quelconque, nous nous focalisons sur le cas où le paramètre d'ordre est un scalaire noté η . Ce choix est dicté par le matériau modèle de l'étude : l'alliage AgCu. Celui-ci a en effet la particularité de subir une transition de phase isostructurale, c'est-à-dire sans perte de symétrie : le groupe d'espace (Fm $\bar{3}$ m) de l'alliage désordonné (haute température) est conservé dans la phase basse température. Ceci impose au paramètre d'ordre de l'étude d'être scalaire, associé à la représentation totalement symétrique Γ_1 . Dans ce cas, la fonction de covariance spatiale $G(\mathbf{x})$ s'écrit simplement :

$$G(\mathbf{x}) = \int_{\mathbb{R}^d} \langle \eta(\mathbf{y})\eta(\mathbf{x} + \mathbf{y}) \rangle d\mathbf{y}. \quad (2.1.8)$$

$G(\mathbf{x})$ est en général une fonction décroissante avec $|\mathbf{x}|$, et il est possible d'introduire la longueur de corrélation de la manière suivante :

$$\xi = \int_0^{+\infty} G(r) dr. \quad (2.1.9)$$

Pour une distance $|\mathbf{y} - \mathbf{x}|$ supérieure à ξ , il est possible de considérer que $\eta(\mathbf{y})$ et $\eta(\mathbf{x})$ évoluent de manière indépendante. Une estimation de ξ fondée sur cette définition pour le cas unidimensionnel sera présentée en détail dans la paragraphe 2.1.3. En choisissant $\ell = \xi$, soit $N = \xi/a_0$, nous réalisons une partition de l'espace sur laquelle il est possible de décrire l'évolution de η par la connaissance de $F(\eta)$ seule.

2.1.2 Dérivation de l'énergie libre de Landau-Ginzburg

Pour un volume Ω très grand par rapport à ξ^d , il est possible de définir l'énergie libre système introduite en 2.1.6 par la somme de toutes les contributions locales :

$$F(\eta) = \int_{\Omega} f(\eta(\mathbf{x})) d\Omega, \quad (2.1.10)$$

où f est la densité volumique d'énergie libre. Cette densité d'énergie libre se scinde en deux termes. Le premier est le terme homogène f_h , introduit originellement par Landau.

Dérivation de l'énergie libre homogène f_h

Dans l'approche de Landau, f_h est définie près de la transition de phase, par son développement de Taylor pour de petites variations de η . De plus, $f_h(\eta)$ doit être invariante par l'ensemble des symétries de la phase de plus haute symétrie. Cette contrainte doit donc être respectée de manière indépendante par chaque terme du développement de Taylor. Or, les polynômes homogènes intervenant dans ce développement ont ceci de particulier qu'ils génèrent un espace invariant par les symétries en question [39], dont la réduction peut faire apparaître un espace de dimension 1, portant la représentation totalement symétrique Γ_1 . La forme polynomiale de f_h répond donc à la nécessité d'invariance par symétries de l'énergie libre. La forme admissible de f_h s'écrit :

$$f_h(\eta) = a_0 + \frac{a_2(T)}{2}\eta^2 + \frac{a_3(T)}{3}\eta^3 + \frac{a_4(T)}{4}\eta^4 + \dots, \quad (2.1.11)$$

où le monôme de degrés 1 est absent, sans quoi la valeur d'équilibre de η dans la phase haute température serait non nulle. Pour un paramètre d'ordre scalaire, les deux seules transformations de groupe sont l'identité et l'inversion. Tous les monômes de degrés pair sont donc invariants, et sont acceptables dans l'expression de f_h . Concernant le terme cubique, dans le cadre d'une transformation isostructurale, la condition de Landau $\Gamma_1 \subset \Gamma^3$ est évidemment vérifiée, et ce monôme est lui aussi compatible avec l'invariance de f_h .

Une fois la forme admissible 2.1.11 de f_h déterminée, le choix des coefficients a_i , et en particulier le degré de f_h , repose sur le diagramme de phase du système considéré. En cela, l'approche de Landau est aussi phénoménologique. Plus précisément, f_h doit être écrite sous la forme 2.1.11 la plus simple et la plus compacte qui garantisse néanmoins le bon nombre et la bonne nature (stabilité) des points critiques, ainsi que la transition d'un domaine du diagramme de phase à l'autre, associée à l'existence de singularités pour f_h au niveau des limites de phase. La première contrainte porte sur le facteur a_2 . Pour garantir la transition de phase à une température T_c , celui-ci doit s'annuler et changer de signe en $T = T_c$. Ainsi, dans le formalisme de Landau, a_2 est habituellement écrit au plus bas ordre $a_2(T) = A(T - T_c)$ avec $A > 0$. Ensuite, le diagramme de phase du système AgCu présenté dans le chapitre 4 est asymétrique, ce qui nécessite la présence du terme cubique¹, soit $a_3 \neq 0$. Enfin, pour garantir l'existence de deux minima pour f_h associée à la présence de deux phases distinctes à basse température (Ag et Cu), il convient de choisir $a_4 > 0$, $a_3^2 < 4a_4|a_2|$, et les monômes de degrés supérieur nuls. f_h prend alors la forme suivante :

$$\begin{cases} f_h(\eta) = \frac{a_2(T)}{2}\eta^2 + \frac{a_3(T)}{3}\eta^3 + \frac{a_4(T)}{4}\eta^4 \\ a_2 = A(T - T_c) \quad (A > 0), \quad a_3 \neq 0, \quad a_4 > 0. \end{cases} \quad (2.1.12)$$

Il est important de noter que la présence du terme cubique impose la discontinuité du paramètre

1. C'est le plus petit monôme de degrés impair en dehors du degré 1.

d'ordre, associée à l'existence d'une chaleur latente à la transition de phase, ce qui classe la transition dans la catégorie des transitions de phase du premier ordre [40]. Pour de telles transitions, le potentiel le plus habituel est un potentiel 2 : 4 : 6, dépourvu de monôme de degrés impaire. Néanmoins, un tel potentiel s'accompagne d'un état métastable à trois phases sur une certaine gamme de températures, qui n'existe pas dans le système AgCu. Il ne rend de plus pas compte de l'asymétrie du diagramme. L'expression 2.1.12 du potentiel soulève cependant un problème de taille, car elle ne garantit pas en l'état la même profondeur de puits dans la phase basse température, ce qui rend métastable l'équilibre associé à un des deux domaines. Il est donc nécessaire d'imposer une contrainte supplémentaire de la forme $f(\eta_+) = f(\eta_-)$, où η_{\pm} sont les deux valeurs d'équilibre associée à une température $T < T_c$ [41] :

$$f'_h(\eta_-) = f'_h(\eta_+) \quad \& \quad f''_h(\eta_{\pm}) > 0. \quad (2.1.13)$$

Cette contrainte constitue une faiblesse de notre approche, comme elle nécessite de recalculer les coefficients a_i , et donc concrètement d'adapter le modèle à chaque température. En contrepartie, elle a l'avantage de décrire correctement la nature des équilibres sur toute la gamme de températures, et pas seulement près de T_c . Nous représentons figure 2.2 le profil de la densité d'énergie libre en phases ordonnée et désordonnée.

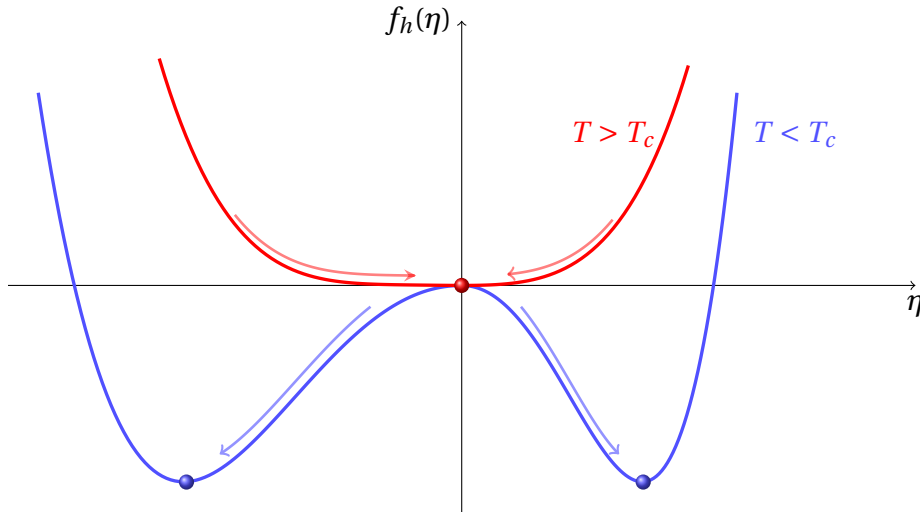


FIGURE 2.2 – Densité d'énergie libre homogène de Landau f_h (potentiel 2 : 3 : 4), dans le cadre d'une transition de phase du premier ordre. $T > T_c$ (—) : f_h est convexe, l'unique minimum correspond à l'équilibre thermodynamique de la phase haute température. $T < T_c$ (—) : la courbe présente deux minima correspondant à l'instabilité de l'équilibre homogène.

In fine, le potentiel f_h représenté figure 2.2 garantit l'existence d'un unique équilibre stable pour $T > T_c$ en $\eta = 0$ associé à la solution solide dans le cas de l'alliage AgCu, et de deux minima pour $T < T_c$, traduisant la coexistence à l'équilibre basse température, de deux phases stables (une phase enrichie en argent, l'autre en cuivre). Si la présence de deux puits dans l'énergie libre f_h peut sembler

incompatible avec les règles de la thermodynamique (potentiel convexe), il faut bien garder à l'esprit que l'énergie libre de Landau est toujours définie avec une coupure ξ dans l'espace. Elle ne contient donc pas toute l'information sur l'énergie libre du système, ce qui l'autorise à être localement concave.

Si $F(\eta)$ rend compte de l'existence de deux phases à basse température par l'intermédiaire de $f_h(\eta)$, elle ne fournit à ce stade aucune description de la zone d'hétérogénéité spatiale qui existe à l'interface entre ces deux phases.

Prise en compte des inhomogénéités : ajout du terme de Ginzburg

Pour pallier cette insuffisance, il est nécessaire d'ajouter à la densité d'énergie libre homogène f_h , des termes d'inhomogénéité spatiale. Ces inhomogénéités induisent des fluctuations de la densité sur des échelles spatiales bien supérieures à la dimension d'une maille cristalline a_0 , et sont donc associées à un vecteur d'onde très petit par rapport au vecteur de la zone de Brillouin. Elles peuvent par conséquent être décrites par des variations de η uniquement, et n'être prises en compte que par l'adjonction de termes de dérivées spatiales de η dans l'énergie libre. Au plus bas ordre, la densité globale d'énergie libre $f(\eta)$ s'écrit [19, 29] alors :

$$f(\eta, \nabla\eta, \dots) = f_h(\eta) + \boldsymbol{\kappa}^{(1)}(T) \cdot \nabla\eta + \frac{1}{2} K^{(2)}(T) \nabla\eta \nabla\eta^T + \frac{1}{2} K^{(3)}(T) \nabla^2\eta + \dots, \quad (2.1.14)$$

où $\boldsymbol{\kappa}^{(1)}$ est un vecteur, et $K^{(2)}(T)$ et $K^{(3)}(T)$ sont des matrices carrées de taille 3×3 . Le vecteur $\boldsymbol{\kappa}^{(1)}$ fait intervenir la dérivée première de f_h , nulle à l'équilibre, et le terme linéaire est donc absent du développement. L'invariance par rotation autour d'un axe au sein du cristal, ainsi que le caractère isotrope de la diffusion, réduisent $K^{(2)}(T)$ à une forme diagonale $\kappa_2(T)\mathbb{I}$, où \mathbb{I} est l'identité. Il en va de même pour $K^{(3)}(T) = \kappa_3(T)\mathbb{I}$. Le théorème de la divergence réduit quant à lui $\kappa_3(T)\nabla^2\eta$ à un terme de bord. Celui-ci disparaît formellement comme le flux est nul aux bords de manière à garantir la conservation globale de la quantité de matière du système :

$$\int_{\Omega} \nabla^2\eta d\Omega = \int_{\partial\Omega} \nabla\eta \cdot \mathbf{n} d\sigma = 0.$$

Nous obtenons donc la forme intégrale suivante pour F :

$$F(\eta) = \int_{\Omega} \left[f_h(\eta) + \frac{\kappa(T)}{2} |\nabla\eta|^2 \right] d\Omega, \quad (2.1.15)$$

où κ_2 a été renommé $\kappa > 0$. Le terme $\kappa|\nabla\eta|^2/2$ est à présent le seul terme décrivant l'inhomogénéité du système sur des échelles plus grandes que ξ . Cette approche, où l'inhomogénéité du système est décrite au plus bas ordre, est celle de Ginzburg [15]. La positivité de κ est une question de stabilité du système face aux perturbations spatiales. Une analyse linéaire dans le domaine de Fourier révèle en effet que la présence de ce terme, avec $\kappa > 0$, est indispensable pour stopper l'amplification des fluctuations sous la spinodale. Du point de vue macroscopique, le terme $\kappa|\nabla\eta|^2/2$ traduit alors un surplus d'énergie

aux interfaces. Ce surplus pénalise la présence d'interfaces comme l'équilibre thermodynamique est associé à un minimum du potentiel. Le système va donc avoir tendance à limiter la présence d'interfaces en augmentant au maximum le ratio entre le volume et la surface des phases spatiales. Le coefficient κ devant ce terme contrôle l'épaisseur et la raideur des interfaces [29].

2.1.3 Le saut d'échelle spatiale : longueur de corrélation et épaisseur des interfaces

Introduction de la fonction de corrélation G et calcul de la longueur de corrélation $\xi(T)$

La connaissance de l'énergie libre totale du système décrite en 2.1.15 nous permet de calculer la longueur de corrélation $\xi(T)$. En utilisant la transformée de Fourier en espace \mathcal{F} , la fonction de covariance s'écrit :

$$G(x) \equiv \langle \int_{\mathbb{R}} \eta(y) \eta(x+y) dy \rangle = \mathcal{F}^{-1} \{ \langle |\hat{\eta}(k)|^2 \rangle \}, \quad (2.1.16)$$

où $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur l'ensemble des configurations accessibles au paramètre d'ordre $\eta(x)$ autour d'une valeur d'équilibre, et $\hat{\eta}(k)$ sa transformée de Fourier. À l'équilibre thermodynamique, il est possible de calculer la densité de probabilité d'obtenir une fluctuation $\delta\eta$ de η , autour de sa position d'équilibre donnée par $\nabla_{\eta} F = 0$:

$$w(\delta\eta) \propto e^{-\frac{\Delta F(\delta\eta)}{k_B T}}, \quad (2.1.17)$$

où $\Delta F(\delta\eta)$ désigne l'écart de l'énergie libre à sa valeur d'équilibre, dû aux fluctuations de paramètre d'ordre. En approximant au plus bas ordre $\Delta F(\delta\eta)$, c'est-à-dire en ne conservant que les termes carrés en $\delta\eta$, il vient :

$$\Delta F(\delta\eta) \simeq \int_{\Omega} \left[\frac{a_2(T)}{2} (\delta\eta)^2(x) + \frac{\kappa(T)}{2} |\nabla \delta\eta|^2(x) \right] dx. \quad (2.1.18)$$

En vertu du théorème de Parseval, nous pouvons identifier cette norme à la norme de la transformée de Fourier :

$$\Delta F(\delta\eta) = \frac{a_2(T)}{2|\Omega|} \sum_k |\hat{\delta\eta}(k)|^2 \left(1 + \left[\frac{\kappa(T)}{a_2(T)} \right] k^2 \right). \quad (2.1.19)$$

Ainsi, pour chaque valeur de k , il est possible de calculer la densité de probabilité associée à $\hat{\delta\eta}(k)$ par $w(\hat{\delta\eta})(k) = \exp \left(-a_2 \left[1 + \frac{k^2}{a_2(T)} \right] |\hat{\delta\eta}(k)|^2 \right)$, et donc $\langle |\hat{\delta\eta}^2(k)| \rangle$. L'application du théorème de fluctuation-dissipation permet alors d'écrire pour chaque mode k :

$$\langle |\hat{\delta\eta}^2(k)| \rangle = \frac{2k_B T}{a_2(T) \left(1 + \left[\frac{\kappa(T)}{a_2(T)} \right] k^2 \right) |\Omega|}. \quad (2.1.20)$$

En injectant cette expression dans la définition 2.1.16 de $G(x)$, nous obtenons la forme suivante de la fonction de covariance :

$$G(x) = \frac{8\pi k_B T a_2(T)}{\kappa^2 x |\Omega|} e^{-|x|/\xi(T)} \quad \text{et} \quad \xi(T) \equiv \int_0^{+\infty} G(x) dx = \sqrt{\frac{\kappa(T)}{-a_2(T)}}, \quad (2.1.21)$$

où $\xi(T)$ est la longueur de corrélation. Il est ainsi possible de relier κ et ξ :

$$\kappa(T) = |a_2(T)| \xi(T)^2. \quad (2.1.22)$$

Pour une taille de cellule $\xi(T)$, $\eta(x)$ n'est pas lié à sa valeur dans les cellules voisines. En admettant que κ est indépendant de la température (voir chapitre 4), et en utilisant la dépendance de $a_2(T)$ vis-à-vis de T , nous obtenons :

$$\xi(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}. \quad (2.1.23)$$

L'évolution de $\xi(T)$ est représentée figure 3.6. La divergence de $\xi(T)$ à T_c souligne le fait que l'approche de Landau est fautive au voisinage de T_c [42], comme la longueur de corrélation devient infinie, et les fluctuations de $\eta(x)$ ne sont plus négligeables. En réalité, nous ne serons jamais concernés par la divergence de $\xi(T)$ car les températures adaptées aux mesures de diffraction se situent systématiquement dans la gamme de températures où l'approche est valide.

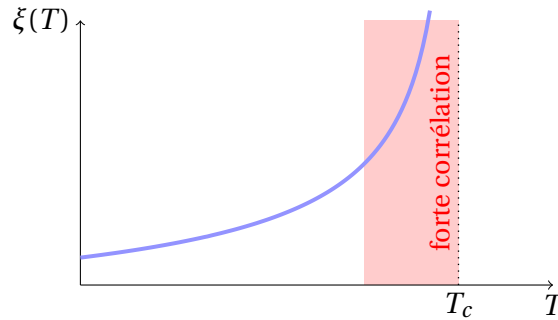


FIGURE 2.3 – Longueur de corrélation $\xi(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}$ en fonction de la température T . Lorsque $T \rightarrow T_c$, $\xi(T) \rightarrow \infty$: le système devient fortement corrélé et l'approche de Landau-Ginzburg n'est plus valide.

De manière concrète, la décomposition de ce problème en cellules de taille caractéristique ξ , permet de réaliser un gain sur l'échelle spatiale de l'ordre de $(\xi/a_0)^3$ (en 3d). Par exemple, pour $a_0 \sim 4\text{\AA}$ et $\xi = 8\text{\AA}$, $(\xi/a_0)^3 = 8$. Ce saut d'échelle, associé à la diminution de nombre de degrés de libertés du système par l'introduction d'un champ continu, permet de décrire la microstructure sur une échelle de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Introduction du facteur de structure $S(\mathbf{k})$

Nous introduisons ici le facteur de structure $S(\mathbf{k})$ qui s'avérera souvent plus pratique que la fonction de covariance $G(\mathbf{x})$ pour étudier l'échelle spatiale du problème. $S(\mathbf{k})$ se définit comme la transformée

de Fourier de $G(\mathbf{u}) = \langle \int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{u}) d\mathbf{x} \rangle$:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &\equiv \int_{\mathbb{R}^d} G(\mathbf{u}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} = \langle \int_{\mathbb{R}^d} \int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x}) \eta(\mathbf{x} + \mathbf{u}) d\mathbf{x} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} \rangle \\ &= \langle \int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x}) \left[\int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x} + \mathbf{u}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{u} \right] d\mathbf{x} \rangle = \langle \int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x}) \left[\int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{z}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{z}} d\mathbf{z} \right] e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \rangle \quad (2.1.24) \\ &= \langle \hat{\eta}(\mathbf{k}) \int_{\mathbb{R}^d} \eta(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \rangle = \langle \hat{\eta}(\mathbf{k}) \hat{\eta}(-\mathbf{k}) \rangle. \end{aligned}$$

En utilisant la propriété selon laquelle, comme $\eta(\mathbf{x})$ est une variable réelle, $\hat{\eta}^*(\mathbf{k}) = \hat{\eta}(-\mathbf{k})$, $S(\mathbf{k})$ prend la forme suivante :

$$S(\mathbf{k}) = \langle \hat{\eta}(\mathbf{k}) \hat{\eta}(-\mathbf{k}) \rangle = \langle |\hat{\eta}(\mathbf{k})|^2 \rangle. \quad (2.1.25)$$

Épaisseur des parois d'interface

Dans le paragraphe 2.1.1, nous avons identifié la taille des cellules mésoscopiques à la longueur de corrélation ξ . En ce sens, ξ délimite l'échelle atomique de l'échelle de la microstructure. Cette remarque nous indique d'ailleurs que son choix n'est pas libre, mais plutôt imposé par le système étudié, comme elle doit être suffisamment grande pour garantir la décorrélation du paramètre d'ordre d'une cellule à l'autre, mais suffisamment petite pour que le champ soit sensible à la microstructure, et particulièrement aux interfaces entre domaines. Ainsi, ξ se définit à la fois de manière montante, c'est-à-dire depuis l'échelle atomique, comme la taille des cellules de gros-grain, mais aussi de manière descendante, comme l'unité de distance fondamentale de la microstructure, liée à l'épaisseur des parois d'interphase. Nous explicitons ici ce lien qui nous guidera en particulier dans le prochain chapitre, pour mailler correctement l'espace dans le cadre de l'approche de champ de phase numérique.

En imposant à η d'être constant à l'infini, les solutions stationnaires de l'équation de Cahn-Hilliard sont données par la résolution de $\nabla^2 [\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)] = 0$. En dimension 1, une telle équation s'écrit :

$$\frac{d^2}{dx^2} \left[a_2 \eta + a_3 \eta^2 + a_4 \eta^3 - |a_2| \xi^2 \frac{d^2 \eta}{dx^2} \right] = 0. \quad (2.1.26)$$

En effectuant le changement de variable suivant :

$$\begin{cases} \psi(x) = \eta(x) + \frac{a_3}{3a_4} \\ y = \sqrt{\frac{a_4}{2|a_2|\xi^2}} x, \end{cases} \quad (2.1.27)$$

il est possible de se ramener à l'équation :

$$\psi''(y) + 2\alpha^2 \psi(y) - 2\psi^3(y) = 0, \quad \alpha = \sqrt{\frac{a_3^2}{3a_4^2} - \frac{a_2}{a_4}}, \quad (2.1.28)$$

où nous avons supposé la quantité $\frac{a_3^2}{3a_4^2} - \frac{a_2}{a_4}$ positive. Nous vérifierons dans le chapitre 4 que a_2 est toujours négatif, et donc que α est toujours définie. Cette équation sur ψ se ramène à une équation différentielle elliptique de Jacobi [43, 44] : $u'' + \omega^2(1 + p^2)u - 2u^3 = 0$ dont les solutions sont les sinus elliptiques de Jacobi notés $\text{sn}(\omega x, p)$, où p est un paramètre contrôlant le profil de la courbe. Ainsi, une paroi 1D peut se décrire par une fonction du type :

$$\eta^{(p)}(x) = A^{(p)} \text{sn}\left[\frac{x}{\Delta^{(p)}}, p\right] - \frac{a_3}{3a_4}, \quad p \in]0, 1], \quad (2.1.29)$$

où l'amplitude $A^{(p)}$ et la demie épaisseur $\Delta^{(p)}$ sont respectivement définies par :

$$A^{(p)} = \alpha \sqrt{\frac{2p^2}{1+p^2}}, \quad \Delta^{(p)} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a_3^2}{3a_4|a_2|}}} \sqrt{1+p^2} \xi, \quad p \in]0, 1]. \quad (2.1.30)$$

La figure 2.4 présente la fonction $\text{sn}(x, p)$ en fonction de $x/\Delta^{(1)}$, pour différentes valeurs de p . Dans le cas où $p \rightarrow 0$, nous retrouvons un profil de type sinus caractérisant une interface dite « à ségrégation faible » en métallurgie (profil mou), tandis que $p = 1$ correspond à un profil en tangente hyperbolique, associée à une interface « à ségrégation forte » (profil raide [45]).

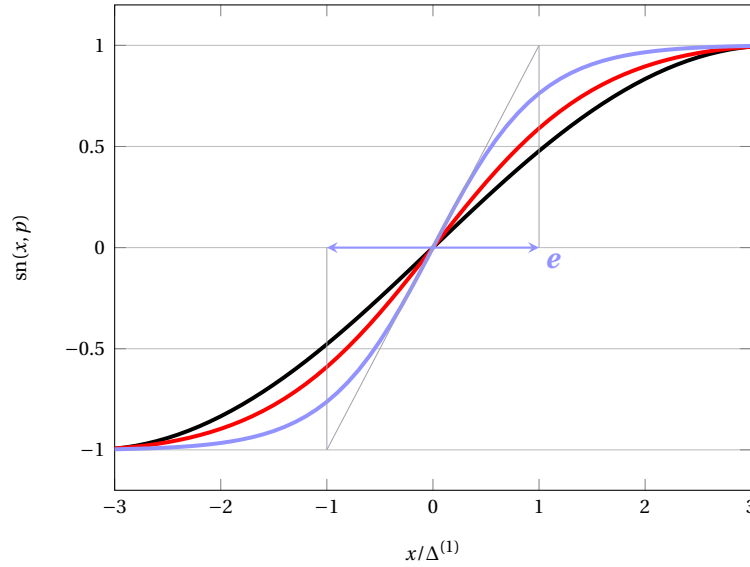


FIGURE 2.4 – Profil d'interface en sinus elliptique de Jacobi $\text{sn}(\cdot, p)$, pour trois valeurs du paramètre p . — : $p \approx 0$ (profil proche du sinus). — : $p = 0.7$ (profil intermédiaire entre le sinus et la tangente hyperbolique). — : $p = 1$ (profil en tangente hyperbolique). e est l'épaisseur de l'interface associée à $p = 1$.

Le paramètre p vérifie en toute rigueur une équation d'évolution et dépend donc du temps [46]. Néanmoins, pour des temps longs, p tend vers 1, et $\text{sn}(\cdot, p)$ s'approche de la fonction tangente hyperbolique. L'épaisseur $e = 2\Delta^{(1)}$ de l'interface s'écrit alors dans ce cas :

$$e = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{a_3^2}{3a_4|a_2|}}} 2\sqrt{2}\xi, \quad (2.1.31)$$

qui permet de retrouver l'expression habituelle de l'épaisseur pour un potentiel symétrique ($a_3 = 0$) :

$$\frac{e}{\xi} = 2\sqrt{2} \simeq 3. \quad (2.1.32)$$

Ainsi, 3 points de maillage permettent de définir correctement une interface. Ce critère sera utilisé dans le choix d'un pas d'espace pour l'approche de champ de phase numérique. La connaissance de l'épaisseur e des parois, obtenue par des mesures de microscopie électronique par exemple, permet de calculer la distance de corrélation ξ , et donc de fixer la taille des cellules mésoscopiques. En séparant l'échelle atomique de l'échelle de la microstructure, la longueur $\xi = \ell$ permet ainsi *a contrario* de lier ces deux échelles, et plus particulièrement de nourrir l'approche en champ de phase, avec certaines données pertinentes de l'échelle atomique. Cette idée articulera les approches numériques développées dans les deux prochains chapitres : les méthodes numériques atomistiques (MD et MCM) permettront en effet de calculer ξ , qui fixera à son tour le pas d'espace de l'approche de champ de phase numérique (différence finies), dans une démarche multi-échelles.

2.1.4 Formulation du champ de phase et mécanismes de diffusion

Présentation de la dynamique du système

Il est possible de franchir un pas supplémentaire dans la description de la microstructure à l'échelle mésoscopique via l'évolution de $\eta(\mathbf{x}, t)$. Le moteur de l'évolution de la microstructure étant la diffusion, $\eta(\mathbf{x}, t)$ peut se décrire sur une échelle de temps de l'ordre de 10^{-6} secondes par une équation de diffusion. Hohenberg et Halperin ont scindé les équations de champ de phase en classes d'universalité pour la dynamique, appelées modèles A, B (et C) [14]. Ces modèles présentent la propriété commune de réduire la dynamique du système à la minimisation du potentiel thermodynamique par un mécanisme de diffusion. Selon cette classification, le modèle A traduit la relaxation du système vers un état d'équilibre [13], sans assurer la conservation du paramètre d'ordre. Une telle dynamique de grossissement sort donc du cadre de notre étude, et trouve une application dans le domaine du ferromagnétisme où le moment magnétique total n'est pas conservé [47], et dans le domaine de la métallurgie où elle prend la forme de l'équation de Allen-Cahn [48] pour le déplacement des parois d'antiphase par exemple. Notre étude se place, elle, dans le cadre d'une dynamique à paramètre d'ordre conservé (modèle B). En effet, dans le cas d'une transition de phase ordre-désordre, le paramètre d'ordre peut s'interpréter comme un champ de concentration, dont les variations sont proportionnelles à $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$, le flux de matière généré par la différence de potentiel chimique $\tilde{\mu}(\mathbf{x}, t) = \nabla_{\eta} F(\eta, \nabla \eta)$ entre les espèces dans chaque phase du milieu. En écrivant le flux dans le référentiel fixe du laboratoire, il vient :

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) = -M(\eta) \nabla \tilde{\mu}(\mathbf{x}, t) = -M(\eta) \nabla (\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)). \quad (2.1.33)$$

où le coefficient de proportionnalité entre le flux et la force chimique dépend en toute généralité du paramètre d'ordre η [49, 50, 51]. L'équation de conservation de la masse permet d'obtenir :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0, \quad (2.1.34)$$

et il vient la dynamique de vieillissement suivante :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \nabla \cdot (M(\eta) \nabla [\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)]). \quad (2.1.35)$$

Dans la pratique, la mobilité $M(\eta)$ est souvent prise constante, égale à une valeur moyenne \bar{M} . Cette approximation repose sur un certain nombre d'hypothèses que nous détaillons dans le paragraphe suivant. Suivant cette approximation, et en utilisant encore une fois la forme 2.1.15 de l'énergie libre, l'équation 2.1.35 se réécrit :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \bar{M} \nabla^2 [f'_h(\eta) - [a_2] \xi^2(T) \nabla^2 \eta]. \quad (2.1.36)$$

C'est l'équation de Cahn-Hilliard [32]. Elle fait apparaître clairement l'échelle de temps du problème via la mobilité moyenne \bar{M} . Cette dynamique, au même titre que la dynamique à paramètre d'ordre non conservé, admet une fonctionnelle de Lyapunov globale $\mathcal{L}(t)$, définie par l'énergie libre $F(\eta, \nabla \eta)$:

$$\mathcal{L}(t) = F(\eta, \nabla \eta)(t), \quad (2.1.37)$$

comme l'exige la nécessité de consistance thermodynamique de l'approche en champ de phase. Celle-ci présente en effet les trois propriétés d'une fonctionnelle de Lyapunov globale. Tout d'abord, elle est minorée [52], ensuite, elle est décroissante le long des trajectoires :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt}(t) = \bar{M} \int_{\Omega} \nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta) \nabla^2 [\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)] d\Omega = -\bar{M} \int_{\Omega} |\nabla [\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)]|^2 d\Omega \leq 0, \quad (2.1.38)$$

et enfin, $\mathcal{L}(t)$ tend vers l'infini lorsque η tend vers l'infini au sens de la norme utilisée, ce qui garantit le caractère global de la stabilité (voir annexe A.1). L'existence d'une telle fonction $\mathcal{L}(t)$ est inhérente à la nature dissipative de la dynamique. Associée au caractère borné des solutions, cette propriété garantit la convergence inconditionnelle des solutions vers l'ensemble des états d'équilibres du système [53, 54].

Mécanisme de diffusion et étude de la mobilité

Dans le modèle B, l'échelle de temps est reliée à la mobilité des espèces diffusant dans le milieu. Une question apparaît clairement : la mobilité est-elle fonction du paramètre d'ordre ? Dans le cas

d'une transition de phase de type ordre-désordre pour un alliage AB, le paramètre d'ordre est relié au champ de fractions atomiques de la manière suivante :

$$\eta(\mathbf{x}, t) = c_A(\mathbf{x}, t) - c_c, \quad c_{A,B} = \frac{N_{A,B}}{N_{\text{tot}}}, \quad c_c = c_A^{(T=T_c)}, \quad (2.1.39)$$

où $N_{A,B}$ est le nombre d'atomes A (resp. B) du système. Pour un tel choix, la quantité de matière totale est effectivement conservée : $c_A + c_B = 1$. Le potentiel chimique de chaque espèce dans l'ensemble canonique à la température fixée T est donné à l'équilibre thermodynamique par [55] :

$$\mu_A(\mathbf{x}, t) = \nabla_{c_A} F|_{T,V}, \quad \mu_B(\mathbf{x}, t) = \nabla_{c_B} F|_{T,V}. \quad (2.1.40)$$

Or, dans le formalisme d'Onsager [56], il est possible, en première approximation, de relier les flux de matière aux forces thermodynamiques qui, dans l'ensemble canonique, se réduisent au gradient de potentiel chimique. En effet, pour chaque espèce, la différence de potentiel chimique entraîne la naissance d'une force de rappel qui tend à concentrer chaque espèce de potentiel chimique différent dans des zones séparées. Dans ce cadre, les flux de matière sont proportionnels aux forces chimiques, c'est-à-dire aux variations de potentiel chimique. Dans l'approximation de Darken [57] qui considère que les atomes d'espèces différentes présentent la même interaction que les atomes d'une même espèce, et à l'aide de la formule de Gibbs-Duheim associée à la conservation de la quantité de matière du système imposée par le flux nul au bord, nous obtenons les flux en fonction de la différence des forces $\nabla \tilde{\mu}$:

$$\begin{cases} J_A = -\frac{c_B c_A D_A^*}{k_B T} \nabla \tilde{\mu} \\ J_B = \frac{c_B c_A D_B^*}{k_B T} \nabla \tilde{\mu}, \end{cases} \quad (2.1.41)$$

où $\tilde{\mu} = \mu_A - \mu_B$. Nous constatons que la différence entre les coefficients de diffusion des espèces A et B est à l'origine d'un mouvement d'ensemble de matière, qui provoque une migration des interfaces entre domaines de prédominance des espèces : $J_B + J_A \neq 0$. En se plaçant dans le référentiel fixe du laboratoire, le flux du paramètre d'ordre η s'écrit $\mathbf{J}' = \mathbf{J}'_A = \mathbf{J}_A - c_A(\mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B)$:

$$\mathbf{J}' = -\frac{c_A c_B}{k_B T} (c_A D_B^* + c_B D_A^*) \nabla \tilde{\mu} \equiv -\frac{c_A c_B}{k_B T} \tilde{D}(T) \nabla \tilde{\mu} \equiv M(c_A, c_B) \nabla \tilde{\mu}, \quad (2.1.42)$$

où nous avons introduit le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}(T) = c_A D_B^* + c_B D_A^*$ ². η est défini à partir de c_A par $\eta = c_A - c_c$, ce qui fait apparaître la dépendance en η de la mobilité :

$$M(\eta) = \frac{1 - [2(\eta + c_c) - 1]^2}{8k_B T} [(1 - [2(\eta + c_c) - 1]) D_B^* + (1 + [2(\eta + c_c) - 1]) D_A^*]. \quad (2.1.43)$$

2. ou coefficient d'interpénétration

En se rappelant finalement que le potentiel est défini par la différentielle de l'énergie libre, $\tilde{\mu} = \nabla_{\eta} F(\eta, \nabla \eta)$, il vient la forme adéquate du flux de matière par processus chimique :

$$\mathbf{J}' = -M(\eta) \nabla [\nabla_{\eta} F(\eta)]. \quad (2.1.44)$$

Comme nous le voyons dans les expressions 2.1.42 et 2.1.43, la mobilité est naturellement scindée en deux facteurs. Le premier facteur est le coefficient de diffusion chimique \tilde{D} . Lorsque les coefficients de diffusion des traceurs A^* et B^* sont proches, $\tilde{D} \simeq D^*$, où D^* peut s'interpréter comme le coefficient de diffusion isotopique moyen de A et B dans l'alliage AB, et \tilde{D} devient indépendant de η . La validité d'une telle approximation est discutée dans le chapitre 4 dédié au système AgCu. Le second facteur $c_A c_B$ annule la mobilité pour $c_A = 0$ ou $c_B = 0$, c'est-à-dire au cœur des domaines de prédominance de chaque espèce, ce qui confine la diffusion aux seules zones de fortes variations de η . Cet annulation de la diffusion loin des interfaces, liée à l'approximation 2.1.42, nécessite la réintroduction de fluctuations thermiques dans le système (voir paragraphe 2.1.5).

Ainsi, en toute rigueur, la mobilité dépend du paramètre d'ordre. Cette dépendance est cependant difficile à évaluer. En effet, la mesure du coefficient de diffusion chimique s'effectue toujours en dehors de la lacune de miscibilité (figure 2.5), mais en dessous des limites de solubilité, ce qui correspond à une plage de variations de η très faible. Pour contourner ce problème, il est possible de remplacer M par sa valeur moyenne \bar{M} , d'où l'approximation introduite en 2.3.7 :

$$M(\eta) \simeq \bar{M} \equiv \frac{\bar{c}(1-\bar{c})}{k_B T} D^*. \quad (2.1.45)$$

Cette simplification désormais clairement identifiée, pourra elle aussi être justifiée numériquement pour le système AgCu dans le chapitre 4 (paragraphe 4.4.1). \bar{M} permet alors de définir l'échelle de temps du processus de diffusion.

Stabilité linéaire du système près de l'équilibre

L'étude de l'équation linéarisée fournit des indications précieuses sur la stabilité du système. Lorsque celui-ci est proche de l'état homogène, l'équation de Cahn-Hilliard 2.3.7 devient analogue à l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} \simeq \bar{D} \nabla^2 \eta, \quad \bar{D} = \bar{M} f_h''(\bar{c}). \quad (2.1.46)$$

Nous voyons donc qu'il existe deux comportements du système selon le signe de la densité d'énergie libre homogène $f_h''(\bar{c})$ à une température donnée.

- ① Lorsque $f_h''(\bar{c}) \geq 0$, le coefficient de diffusion \bar{D} est positif. L'équation 2.1.46 est alors effectivement analogue à l'équation de la chaleur, et les fluctuations infinitésimales sont amorties. Le système homogène est stable linéairement.

- ② Lorsque $f_h''(\bar{c}) < 0$, le coefficient de diffusion \bar{D} est strictement négatif : les fluctuations sont amplifiées quelle que soit leur amplitude, et des domaines séparés par des interfaces apparaissent. Les fluctuations présentent cependant un coût énergétique lié au terme interfacial de Ginzburg, qui finit par bloquer leur amplification.

Nous constatons donc que pour une température T donnée, $f_h''(\bar{c}) = 0$ délimite les deux comportements du système. Lorsque T varie, nous obtenons un nouveau lieu de points appelé « courbe spinodale », définie comme le lieu d'annulation de la dérivée seconde de f_h dans le plan (η, T) :

$$f_h''(\eta) = 0. \quad (2.1.47)$$

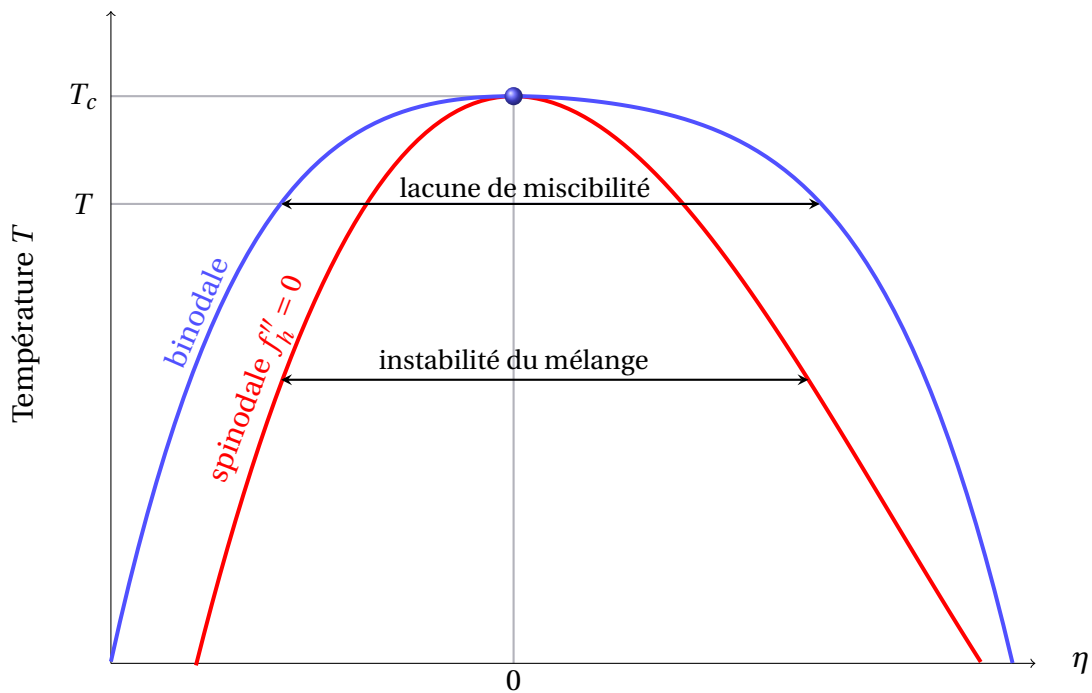


FIGURE 2.5 – Diagramme de phase dans le plan (η, T) pour un alliage binaire AB de type AgCu. — : courbe binodale séparant les phases homogène et hétérogène. — : courbe spinodale ($f_h'' = 0$) séparant la zone d'instabilité et la zone métastable de nucléation-croissance. Les courbes sont confondues au point critique $(0, T_c)$.

Celle-ci est présentée dans le diagramme de phase du matériau figure 2.5. Le diagramme de phase associé à l'évolution d'un composé AB fait apparaître trois zones [32], en accord avec la classification de Gibbs [58] pour la stabilité des systèmes thermodynamiques. La zone au-dessus de la binodale correspond à la phase désordonnée, où la densité d'énergie libre homogène est convexe et le système homogène. Sous la binodale apparaissent deux zones séparées par la courbe spinodale. La zone située sous la courbe spinodale correspond à l'instabilité absolue du système à toute fluctuation infinitésimale de composition. Ceci est dû à la concavité de la densité d'énergie libre dans un voisinage

de la composition homogène. À température fixée en dessous de la température critique T_c , des domaines où η varie peu autour d'une des valeurs d'équilibre apparaissent dans la lacune de miscibilité. Ces domaines se forment spontanément à l'intérieur de la spinodale, car toute fluctuation y est amplifiée. Dans le domaine situé entre les courbes binodale et spinodales, le système est métastable : les fluctuations doivent présenter une amplitude supérieure à une valeur seuil pour créer des domaines. Ceux-ci apparaissent alors par nucléation-germination.

2.1.5 Les fluctuations thermiques

L'approximation de la mobilité M par sa valeur moyenne \bar{M} autorise la diffusion des espèces sur tout le volume, et non plus seulement au niveau des interfaces [59], comme l'imposait l'approximation 2.1.43. Pour justifier ce phénomène, il est nécessaire de réintroduire *ad hoc* les fluctuations de η , via l'adjonction d'une variable aléatoire supposée gaussienne $\theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t)$ [33, 60]. Le paramètre d'ordre $\eta(\mathbf{x}, t)$ devient alors lui-même une variable aléatoire, solution d'une équation aux dérivées partielles stochastique. Pour déterminer l'évolution de $\eta(\mathbf{x}, t)$, il est donc nécessaire de connaître $\theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t)$, qui se définit par la donnée de sa moyenne et de sa variance uniquement (la variable aléatoire est supposée gaussienne). Bien évidemment, sa moyenne $\langle \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t) \rangle$ est nulle au sens probabiliste. Cependant, sa fonction de corrélation doit satisfaire le théorème de fluctuation-dissipation [61]. En suivant l'analyse de Cook, il est possible d'écrire l'équation de Cahn-Hilliard-Cook :

$$\begin{cases} \frac{\partial \eta}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \bar{M} \nabla^2 [\nabla_{\eta} F(\eta, \nabla \eta)](\mathbf{x}, t) + \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t) \\ \langle \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t) \rangle = 0 \\ \langle \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t) \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}', t') \rangle = 2 \bar{M} (k_B T) \delta(t - t') \nabla^2 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \end{cases} \quad (2.1.48)$$

Il convient de noter que l'adjonction d'un bruit thermique ne change pas le comportement qualitatif du système dans la zone spinodale [62], car la démixtion s'opère quelle que soit l'amplitude initiale des fluctuations de composition par rapport à l'état homogène. En revanche, dans la zone de germination, la séparation de phase ne s'opère que si le système présente des fluctuations d'amplitude suffisamment importantes, et le bruit est nécessaire pour initier la décomposition. Dans ce cas, le bruit thermique doit dépendre de η et donc être multiplicatif et non additif comme dans notre étude.

2.2 L'effet de l'irradiation : le modèle de mélange ionique

À la dynamique de retour à l'équilibre du modèle B, nous souhaitons ajouter les effets de l'irradiation. Dans cette optique, il convient de définir et de modéliser l'enchaînement de déplacements d'atomes induits par le ralentissement de particules incidentes dans la matière. Un tel ralentissement entraîne en effet la mise en mouvement par collisions des atomes du milieu, qui engendre à son tour une succession de collisions dans la matrice, appelée cascade de déplacements [63]. Une cascade

de déplacements peut être initiée par le bombardement du matériau avec différentes particules : neutrons, ions et électrons. La majorité des simulations expérimentales est réalisée avec des ions, car ils évitent d'activer le matériau et permettent de surcroît d'atteindre rapidement un haut niveau de dommage [64]. C'est pourquoi dans notre étude, nous parlerons majoritairement d'irradiation aux ions. La physique d'un tel phénomène se décrit dans le cadre des collisions binaires à haute énergie, c'est-à-dire une énergie initiale E supérieure à 10 keV, et par des collisions multiples à plus basse énergie. Ce phénomène, observé sur des échelles de temps de l'ordre de la picoseconde, a pour premier effet de désordonner le milieu, c'est ce que l'on appelle le mélange balistique. Un autre effet de l'irradiation sur lequel nous reviendrons ultérieurement, est la création de défauts ponctuels qui favorisent la diffusion dans le cristal.

2.2.1 L'approche macroscopique pour les effets balistiques de l'irradiation

Prises séparément, les cascades de déplacements présentent une structure spatiale très hétérogène. En effet, comme nous l'illustrons figure 2.6, les collisions se localisent dans des zones précises appelées sous-cascades [65], dont l'existence introduit une échelle spatiale différente de celle de la cascade.

Néanmoins, il n'est pas très pertinent de décrire les cascades de déplacements en sous-cascades sur des échelles de temps supérieures à 10^{-9} s. En effet, pour des flux d'irradiation et des temps d'irradiation suffisamment importants, ces zones hautement perturbées, réparties aléatoirement dans une cascade de déplacements, finissent par se recouvrir. Cette analyse est le fondement du modèle de « mélange ionique » introduit pour la première fois par Sigmund et Gras-Marti [21, 22, 66]. Cette hypothèse de recouvrement permet de modéliser les effets balistiques de l'irradiation par une cascade moyenne homogène sur tout le domaine spatial, qui se traduit uniquement par l'ajout d'un terme source dans les équations de champ de phase.

La justification pratique de cette simplification se trouve dans l'étude de cas typiques d'irradiation aux neutrons et aux ions. Considérons tout d'abord le cas d'un neutron. Lorsque celui-ci pénètre dans un matériau, sa section efficace de capture σ^{capt} est de l'ordre de quelques barns (soit 10^{-24} cm²), son libre parcours moyen est donc de l'ordre de $\ell = \Sigma^{-1} = (\mathcal{N}_A \sigma^{\text{capt}})^{-1} \sim 10$ cm. Ainsi, le neutron va produire des cascades de déplacements espacées de 10 cm en moyenne, sur une échelle de temps de l'ordre de $(\Phi \Sigma^{-1} \ell)^{-1}$. Pour un flux de neutrons Φ de 10^{11} cm⁻²s⁻¹, typique des réacteurs nucléaires, il se produit donc une cascade toutes les 10^{-10} secondes. L'échelle de temps pour la formation de cascades est dès lors de 5 ordres de grandeur inférieure à celle des mécanismes de diffusion, et il est légitime de considérer la production de cascades comme un terme source dans l'équation de champ de phase. La taille des cascades est quant à elle liée à l'énergie transmise par le neutron au premier atome du matériau mis en mouvement (ou PKA pour *Primary Knock Atom*), lors de l'initiation de la cascade. En effet, lors d'une collision, le neutron de masse m_n va causer l'éjection d'un atome de

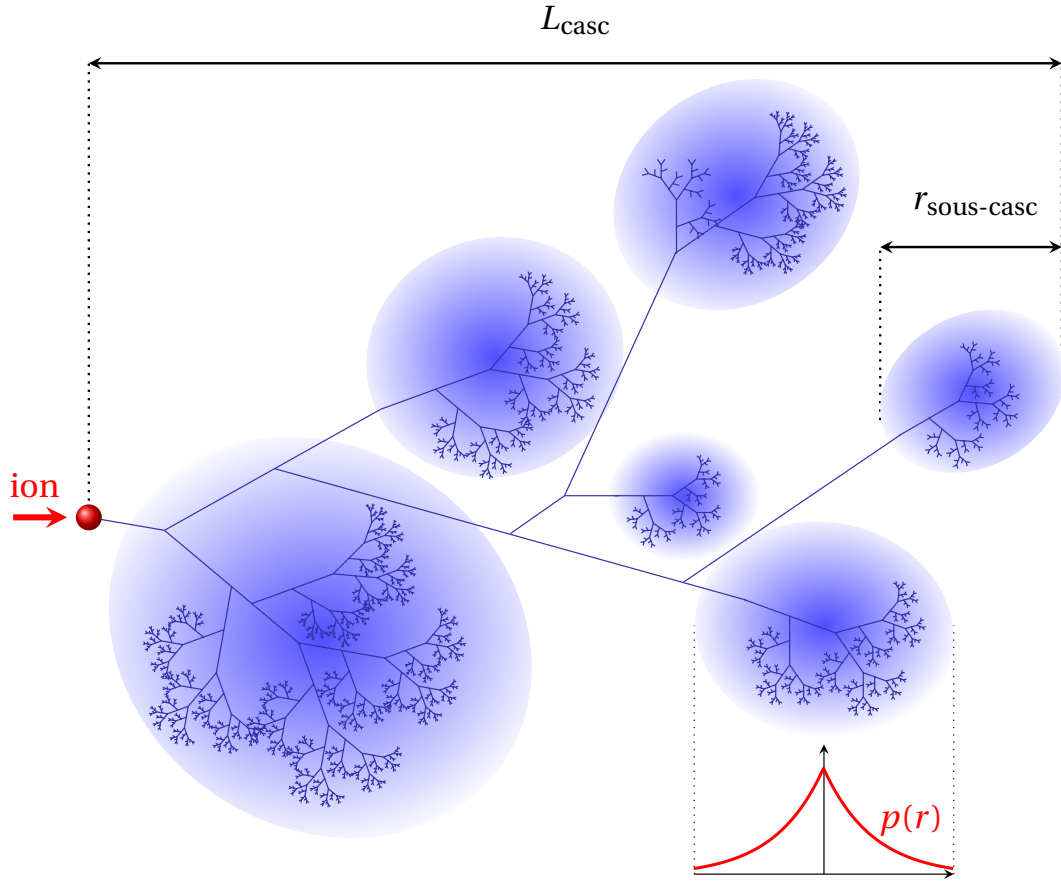


FIGURE 2.6 – Schéma d'une cascade de déplacements. L'ion incident (point rouge) génère la cascade. Les sous-cascades (boules bleues) sont le siège de nombreux petits déplacements décrits par une loi de probabilité de déplacements $p(r)$ (—), et sont reliées entre elles par de longs déplacements. Le volume de la cascade est environ L_{casc}^3 . $r_{sous-casc}$ est la taille moyenne de la sous-cascade.

masse M du cristal, en lui fournissant une fraction $4m_n M / (m_n + M)^2 E_n$ de son énergie cinétique E_n ³. La figure 2.7 présente à ce titre la distribution énergétique typique des neutrons au sein de quelques réacteurs.

Cette distribution présente deux bosses au voisinage de 0.1 eV et 1 MeV. En négligeant les réactions de capture et d'émission de particules chargées, seuls les neutrons de 1 MeV sont susceptibles de transférer une énergie suffisante aux atomes de la cible pour initier une cascade. La distribution cumulée d'énergie obtenue avec le code DART, qu'un neutron d'énergie $E_n = 1$ MeV va céder à des atomes de Cu et Ag dans un alliage AgCu est présentée figure 2.8. L'énergie transmise est au maximum de l'ordre de 50 keV pour le cuivre et l'argent. Une telle énergie du PKA va induire une cascade dont la profondeur sera de l'ordre de la centaine de nanomètres, échelle typique d'application de la méthode de champ de phase. De manière analogue, dans le cas d'ions produits dans un accélérateur

3. Pour une collision élastique associée à un potentiel de sphères dures (neutrons rapides).

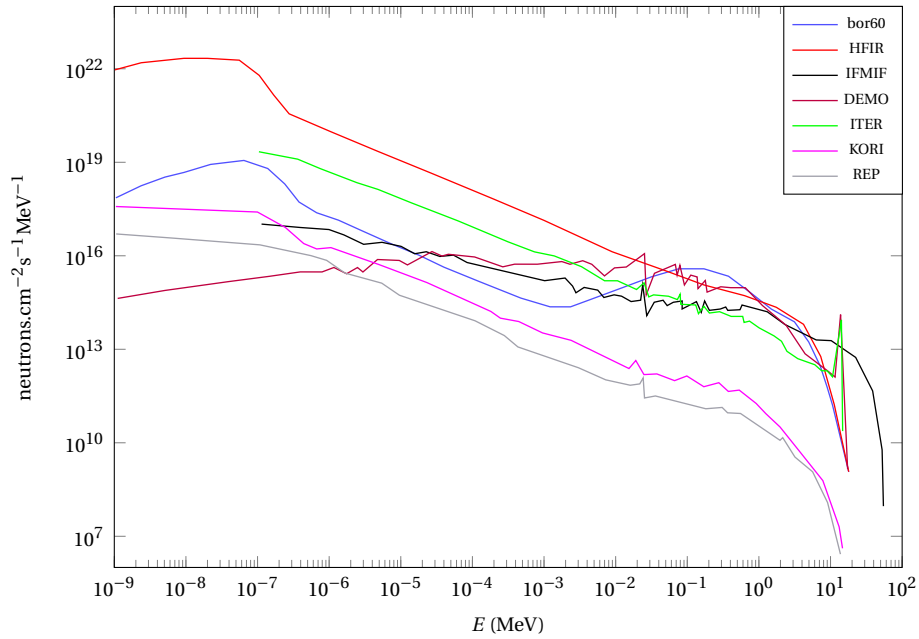


FIGURE 2.7 – Spectres énergétiques des neutrons dans certains réacteurs nucléaires de fission (données AIEA CRP dpa 2015).

de particules, il est aussi possible d'estimer le nombre de cascades produites par unité de temps par $\Phi S \mathcal{N}_A L_{\text{casc}} \sigma_a \sim 10^{11}$, soit une cascade toutes les 10^{-11} secondes dans une épaisseur $L_{\text{casc}} = 100$ nm, associée à une énergie des PKA de l'ordre de 50 keV pour des ions Ar de 800 keV (figure 2.8). L'ajout d'un terme source dans l'équation de champ de phase est donc aussi acceptable pour une irradiation aux ions.

La seconde hypothèse de cette étude, est la modélisation des cascades de déplacements par une cascade homogène. Cette hypothèse repose sur le recouvrement statistique de la cascade par les sous-cascades. Un critère pour un tel recouvrement, est le franchissement du seuil de percolation par la fraction volumique de la cascade recouverte par les sous-cascades. En supposant l'alliage réduit à un solide monoatomique, il est possible de montrer [65] qu'un PKA d'énergie E_{PKA} va produire $E_{\text{PKA}}/E_{\text{sous-casc}}$ sous-cascades de taille moyenne $r_{\text{sous-casc}}$. Dans l'alliage AgCu, des simulations par collision binaire conduisent par ailleurs à $r_{\text{sous-casc}} \sim L_{\text{casc}}/10$ et $E_{\text{PKA}}/E_{\text{sous-casc}} \sim 10^3$. En supposant la distribution de ces sous-cascades aléatoire, nous obtenons la fraction volumique recouverte de la cascade de taille L_{casc} . Celle-ci vaut $10E_{\text{PKA}}/E_{\text{sous-casc}} (r_{\text{sous-casc}}/L_{\text{casc}}) \sim 0.6 > 0.2$, où 0.2 est le seuil de percolation en dimension 3. Cette analyse qualitative justifie donc la description de mélange ionique par un terme indépendant de la position des sous-cascades et homogène dans une cascade de déplacements.

Il est donc acceptable, d'après cette analyse, de décrire le mélange ionique sous irradiation dans le volume L_{casc}^3 par la donnée du nombre moyen de sous-cascades $N_{\text{sous-casc}}$, et d'une probabilité $p(r)$ de

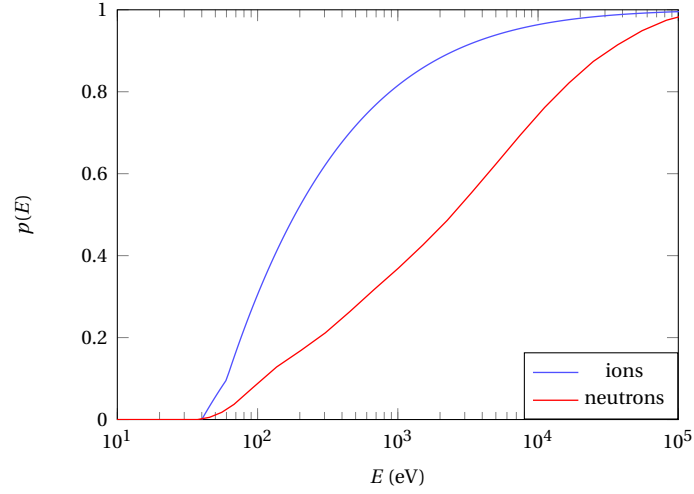


FIGURE 2.8 – Comparaison entre le spectre cumulé de PKA (Primary Knock on Atoms) dans AgCu produit par un spectre énergétique de neutrons de type REP (—), et par une irradiation aux ions Ar 800 keV sur AgCu (—).

déplacer un atome d'une distance r lors d'une collision, définie comme la moyenne des probabilités de déplacements au sein du très grand nombre de sous-cascades générées [6]. Ainsi, en chaque point \mathbf{x} de la cascade, l'impact de l'irradiation se traduit par la donnée de la fréquence de déplacements Γ dans la sous-cascade, et de la probabilité $p(r)$. $p(r)$ permet donc de décrire l'étalement spatial de la cascade. La fréquence de déplacement Γ est reliée à l'énergie déposée par l'ion incident $F_D(z)$, qui dépend en toute généralité de la profondeur z par rapport à la surface irradiée dans la cascade. En effet, la section efficace du matériau dépend de l'énergie de l'ion incident qui diminue au fur et à mesure que celui-ci progresse dans le matériau. Néanmoins, les études numériques que nous avons réalisées pour des énergies incidentes de l'ordre du MeV (voir chapitre 4), suggèrent que sur les distances de l'ordre de 100 nm, les variations de Γ sont suffisamment faibles pour être négligées. Γ caractérise alors la cascade dans son ensemble : c'est la fréquence moyenne de déplacements dans la cascade. Elle se définit comme la fraction atomique de déplacements par unité de temps, produits sur le volume moyen des cascades de déplacement générées par un flux incident Φ :

$$\Gamma = \Phi S_{\text{casc}} \frac{N_d}{N_{\text{casc}}}, \quad (2.2.1)$$

où $S_{\text{casc}} \sim L_{\text{casc}}^2$, N_d est le nombre d'atomes mis en mouvement dans la cascade, et N_{casc} le nombre d'atomes naturellement présents dans un volume de cristal égal au volume de la cascade. En introduisant la fraction de production de défauts dans la cascade f , traduisant l'efficacité de l'irradiation, nous obtenons l'expression suivante pour la fréquence de déplacements :

$$\Gamma = \sigma^d \Phi, \quad \sigma^d = f \frac{N_d V_{\text{maille}}}{N_{\text{maille}} L_{\text{casc}}}. \quad (2.2.2)$$

Le facteur d'efficacité f peut être estimé par des simulations de dynamique moléculaire. Une fois Φ fixé, Γ sera, elle, déterminée par nos soins, à l'aide de simulations de collisions binaires dans le chapitre 4.

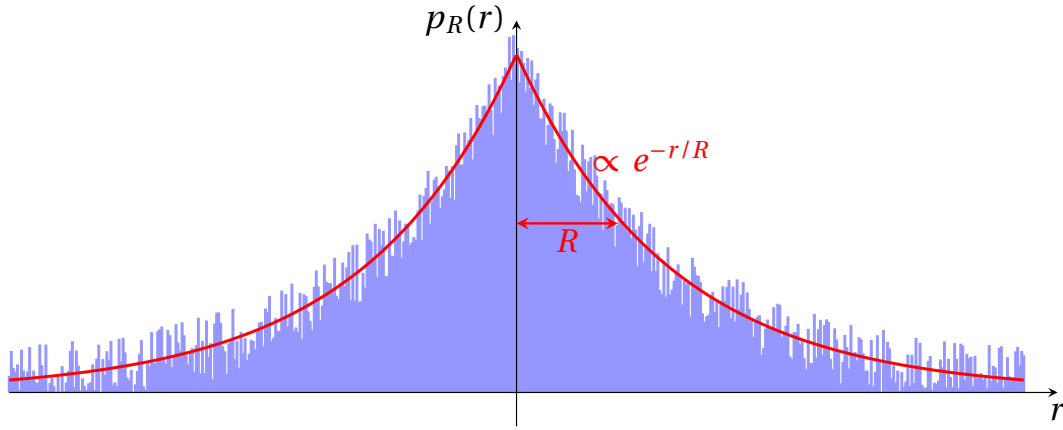


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la densité de déplacements $p(r)$ dans une sous cascade (histogramme bleu —) obtenue sur un grand nombre de cascades, et approximation par une exponentielle p_R (—) de portée R .

La figure 2.9 présente une illustration d'une densité de probabilité de déplacements $p(r)$ extraite de simulations numériques (histogramme bleu). Elle peut se décrire par une fonction exponentielle de portée R , que nous noterons $p_R(r)$ par la suite. Cette décroissance exponentielle peut s'expliquer par l'idée que la transformée de Fourier $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ de $p_R(\mathbf{x})$ n'est autre que sa fonction caractéristique :

$$\hat{p}_R(\mathbf{k}) = E \left[e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \right], \quad (2.2.3)$$

où $E[\cdot]$ désigne l'espérance. L'approche en champ de phase limite l'étude aux modes $|\mathbf{k}| < 1/\xi$, ce qui impose $\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} < 1$ pour les plus petits déplacements. De cette manière, $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ peut s'approcher par le développement limité de $E[\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x})]$ autour de 0. Comme p_R est une fonction réelle, sa transformée de Fourier est symétrique et les termes de dérivées impaires s'annulent en 0. En utilisant que $\hat{p}_R(\mathbf{0}) = 1$, le développement limité de $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ nous permet d'écrire :

$$\hat{p}_R(\mathbf{k}) \sim 1 - \sum_{i,j} R_{ij}^2 k_i k_j, \quad R_{ij}^2 = \frac{1}{2} \int_{\Omega} x_i x_j p_R(|\mathbf{x}|) d\mathbf{x}, \quad (2.2.4)$$

qui, pour $R_{ij}^2 k_i k_j < 1$, et en supposant la cascade isotrope ($R_{ij}^2 = R^2$), permet de modéliser $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ par une fonction de Cauchy :

$$\hat{p}_R(\mathbf{k}) \sim \frac{1}{(1 + R^2 |\mathbf{k}|^2)}, \quad (2.2.5)$$

indépendamment de la forme exacte de p_R , qui ne revêt que peu d'importance à l'échelle mésoscopique. Une telle loi de déplacements semble incompatible avec le modèle de vol de Levy très

fréquemment utilisé [67]. Ce modèle est en effet associé à une distribution de déplacements à queue lourde, capable de rendre compte des longs déplacements, absents du modèle exponentiel. Cette apparente contradiction se résout en utilisant l'idée selon laquelle $p_R(r)$ décrit les petits déplacements au sein d'une sous-cascade, tandis que le vol de Levy rend aussi compte des longs déplacements à l'origine de la formation d'une autre sous-cascade en un point différent de la cascade [65]. Cette expression simple a l'avantage de permettre une étude analytique du problème de la stabilité des matériaux sous irradiation, comme celle que nous menons dans le troisième chapitre. p_R est alors approchée par :

$$p_R(r) \simeq \frac{\Gamma(d/2)}{2\pi^{d/2}R^d} \exp\left(\frac{-r}{R}\right), \quad (2.2.6)$$

où d est la dimension de l'espace, et R est le déplacement moyen d'un atome dans la sous-cascade (de l'ordre de quelques angströms). L'expression de $p_R(r)$ ne dépend que de r/R et vérifie donc une loi d'échelle [67]. Un bilan de matière permet alors de relier la variation locale de fraction atomique $c(\mathbf{x})$, aux déplacements balistiques sur un petit temps δt [23, 68] :

$$c(\mathbf{x}, t + \delta t) - c(\mathbf{x}, t) = \delta t \Gamma \int_{\mathbf{z}} [c(\mathbf{x} - \mathbf{z}, t) p_R(|\mathbf{z}|) - c(\mathbf{x}, t) p_R(|\mathbf{z}|)] d\mathbf{z}, \quad (2.2.7)$$

où $c(\mathbf{x} - \mathbf{z}) p_R(|\mathbf{z}|)$ est la fraction atomique de matière issue de $\mathbf{x} - \mathbf{z}$, qui arrive en \mathbf{x} , tandis que $c(\mathbf{x}) p_R(|\mathbf{z}|)$ est la fraction atomique qui en sort sur la durée δt . Il vient donc la variation de concentration locale sur des échelles de temps de l'ordre de la diffusion, très supérieure à la durée de vie d'une cascade de déplacement (10^{-9} s), mais très petites à l'échelle de la microstructure :

$$\frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \Gamma \int_{\mathbf{z}} [c(\mathbf{x} - \mathbf{z}, t) p_R(|\mathbf{z}|) - c(\mathbf{x}, t) p_R(|\mathbf{z}|)] d\mathbf{z}. \quad (2.2.8)$$

En utilisant le fait que p_R est une densité de probabilité, nous obtenons :

$$\int_{\mathbf{z}} c(\mathbf{x}, t) p_R(|\mathbf{z}|) d\mathbf{z} = c(\mathbf{x}, t) \int_{\mathbf{z}} p_R(|\mathbf{z}|) d\mathbf{z} = c(\mathbf{x}, t), \quad (2.2.9)$$

tandis que le terme de matière entrante s'écrit comme un produit de convolution noté « $*$ ». Nous avons déjà introduit la définition $\eta = c_A - c_c$ du paramètre d'ordre dans le cas d'une transition ordre-désordre, qui permet d'écrire :

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{x}, t)}{\partial t}^{\text{balistique}} = \Gamma (p_R * \eta - \eta)(\mathbf{x}, t). \quad (2.2.10)$$

L'approche de mélange ionique permet donc d'introduire les effets balistiques dans la description de la microstructure par l'ajout du terme source 2.2.10 dans l'équation. Ce terme possède ses propres échelles de longueur R , et de temps Γ^{-1} . Notons que si nous avons interprété le concept de mélange balistique en terme de concentration atomique, immédiatement compatible avec le formalisme de

Landau dans le cadre d'une transition ordre-désordre, il semble possible d'en étendre la définition à des paramètres d'ordre différents, bien qu'une telle conjecture ne soit pas étudiée ici.

2.2.2 Fluctuations associées au mélange ionique

Le processus de mélange balistique est décrit par une approche déterministe dans laquelle le caractère aléatoire des déplacements atomiques est gommé. Or, l'irradiation conduit aussi à des fluctuations dans les déplacements atomiques, et donc de $\eta(\mathbf{x}, t)$ autour de sa valeur moyenne. Par analogie avec l'approche de Cook pour les fluctuations thermiques, nous réintroduisons la composante aléatoire des effets d'irradiation en ajoutant à l'équation un bruit $\theta^{\text{irr}}(\mathbf{x}, t)$ de manière *ad hoc* :

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{x}, t)}{\partial t}^{\text{irr}} = \Gamma(p_R * \eta - \eta)(\mathbf{x}, t) + \theta^{\text{irr}}(\mathbf{x}, t). \quad (2.2.11)$$

θ^{irr} est une variable aléatoire supposée gaussienne, de moyenne nulle, car l'effet moyen de l'irradiation est déjà pris en compte dans le terme de mélange $\Gamma(p_R * \eta - \eta)$. Il est en revanche nécessaire de déterminer sa variance. Les effets d'irradiation conduisent à désordonner le matériau par des collisions nombreuses, induisant des déplacements atomiques de courte portée. Cette modification de l'ordre à courte portée va imposer au facteur de structure $S(\mathbf{k}, t) = \langle \hat{\eta}(\mathbf{k}, t) \hat{\eta}^*(\mathbf{k}, t) \rangle$ de l'alliage AB, de tendre vers le terme de Laue défini par :

$$\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 = N_{\text{tot}}(f_A - f_B)^2 \bar{c}(1 - \bar{c}), \quad (2.2.12)$$

où N_{tot} est le nombre total d'atomes du cristal, $f_{A,B}$ les facteurs de diffusion atomique des constituants A et B, et \bar{c} la fraction atomique moyenne de A dans AB. Cette relation est le pendant du théorème de fluctuation-dissipation utilisé par Cook pour calibrer l'amplitude du bruit thermique. L'hypothèse de décorrélation temporelle du bruit d'irradiation permet alors d'obtenir la fonction d'autocorrélation de $\hat{\theta}^{\text{irr}}(\mathbf{k}, t)$ (sa variance) dans le domaine de Fourier :

$$\langle \hat{\theta}^{\text{irr}}(\mathbf{k}, t) (\hat{\theta}^{\text{irr}})^*(\mathbf{k}, t') \rangle = 2\bar{c}(1 - \bar{c})\Gamma(\hat{p}_R(|\mathbf{k}|) - 1)\delta(t - t'). \quad (2.2.13)$$

Cette fonction d'autocorrélation dépend de la transformée de Fourier $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ de $p_R(r)$, pour laquelle nous avons adopté en 2.2.5 une forme approchée par une fonction de Cauchy associée à une exponentielle décroissante pour $p_R(r)$. Cependant, la figure 2.10 montre que l'expression de $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ en dimensions 2 et 3 est très différente d'une fonction de Cauchy, propre à l'étude en dimension 1. Il n'en reste pas moins que lorsque $|\mathbf{k}|R$ est petit, $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ peut s'approcher par une fonction de Cauchy en dimensions 2 et 3 comme le prouve l'encart de la figure. Nous explicitons les calculs réalisés à partir de cette approximation en dimension 2 :

$$\hat{p}_R(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \frac{3}{2}|\mathbf{k}|^2 R^2}. \quad (2.2.14)$$

Cette expression s'obtient analytiquement en introduisant les coordonnées polaires $x = r \cos(\theta)$, $y = r \sin(\theta)$, $k_x = k \cos(\phi)$, $k_y = k \sin(\phi)$ et $r = Ru$:

$$\hat{p}_R(k, \phi) = \int_0^{+\infty} e^{-u} u J_0(kRu) du, \quad (2.2.15)$$

où J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0, puis en utilisant l'hypothèse de petits déplacements $|\mathbf{k}|Ru \ll 1$, qui permet d'approcher J_0 par son développement limité autour de 0, soit $J_0(kRu) \sim 1 - \left(\frac{kRu}{2}\right)^2$:

$$\hat{p}_R(k) \simeq 1 - \frac{3}{2} k^2 R^2 \simeq \frac{1}{1 + \frac{3}{2} k^2 R^2}. \quad (2.2.16)$$

Le caractère licite de cette approximation provient du fait que $|\mathbf{k}| \ll 1/\xi$ et donc $|\mathbf{k}|Ru \ll R/\xi \ll 1$ dans l'approche en champ de phase. Lors de notre étude analytique, nous approcherons donc $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ par la fonction de Cauchy 2.2.14. Dans l'espace réel, nous obtenons :

$$\langle \theta^{\text{irr}}(\mathbf{x}, t) \theta^{\text{irr}}(\mathbf{x}', t') \rangle = 2\bar{c}(1 - \bar{c}) \Gamma \left[\frac{\Gamma(d/2) e^{-|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/R}}{2\pi^{d/2} R^d} - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \right] \delta(t - t'). \quad (2.2.17)$$

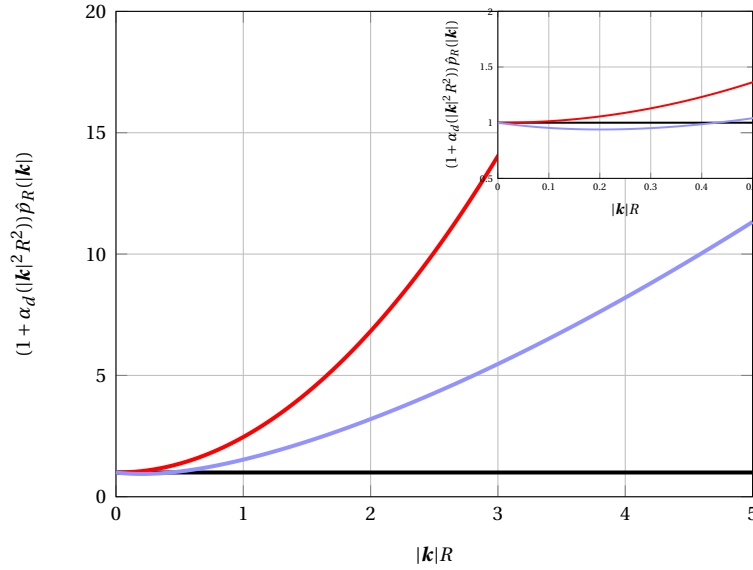


FIGURE 2.10 – Fonction $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ en dimension 1 (—), 2 (—) et 3 (—), pour $|\mathbf{k}|R$ variant de 0 à 5. Pour $|\mathbf{k}|R \ll 1$ (encart), $\hat{p}_R(|\mathbf{k}|)$ peut être représentée par une fonction de Cauchy. $\alpha_d = 1$ en dimension 1, et $3/2$ en dimensions 2 et 3.

Ce bruit blanc temporel est corrélé spatialement, ce qui rend difficile l'écriture d'un schéma numérique dans l'espace réel. Le terme R est de l'ordre de quelques angströms, et l'exponentielle s'écrase très vite. Dans l'espace de Fourier, cela revient à écrire la fonction sous la forme :

$$\langle \hat{\theta}^{\text{irr}}(\mathbf{k}, t) (\hat{\theta}^{\text{irr}})^*(\mathbf{k}, t') \rangle = -3\bar{c}(1 - \bar{c}) \Gamma R^2 |\mathbf{k}|^2 \delta(t - t'). \quad (2.2.18)$$

Pour $|\mathbf{k}|R \ll 1$, c'est-à-dire une microstructure décrite sur une échelle spatiale supérieure à ξ , l'effet de l'irradiation sur le paramètre d'ordre prend alors la forme d'une loi de Fick, avec un coefficient de diffusion athermique ΓR^2 , en accord avec le formalisme de Martin [23]. L'approche développée ici englobe donc l'analyse de Martin, mais reste plus générale, car elle permet l'étude de toutes les microstructures associées à $|\mathbf{k}| < 1/\xi$ et non plus seulement $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$. Le programme informatique que nous avons développé, et qui fait l'objet du troisième chapitre, calcule directement la transformée de Fourier de $p_R(r)$, sans l'approcher par une fonction de Cauchy, et permet donc de décrire la microstructure pour toute valeur de $|\mathbf{k}|$, et non plus seulement pour les grandes échelles spatiales ($|\mathbf{k}| \rightarrow 0$). Il nous sera donc possible de décrire numériquement au moins la formation de précipités dont la taille caractéristique sera de l'ordre de ξ .

2.3 L'équation de Cahn-Hilliard-Cook avec prise en compte du mélange ionique

2.3.1 Hypothèses utilisées pour l'équation

Au cœur de l'étude réside l'hypothèse selon laquelle les différents mécanismes décrits dans le premier chapitre agissent en parallèle, et s'intègrent au formalisme de Landau sous la forme d'une équation en champ de phase. Nous supposons en effet que la microstructure d'un matériau peut se décrire en combinant l'équation de Cahn-Hilliard-Cook avec l'approche de Gras-Marti. L'équation gouvernant la microstructure sous irradiation fait alors intervenir la somme de tous les effets décrits individuellement dans les paragraphes précédents :

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \frac{\partial \eta(\mathbf{x}, t)}{\partial t}^{\text{thermique}} + \frac{\partial \eta(\mathbf{x}, t)}{\partial t}^{\text{balistique}} + \theta^{\text{th}}(\mathbf{x}, t) + \theta^{\text{irr}}(\mathbf{x}, t). \quad (2.3.1)$$

Il n'existe à notre connaissance aucune preuve rigoureuse, ni aucun développement théorique attestant de la validité de cette hypothèse. Il convient cependant de cibler les points délicats du modèle, et d'en fournir une première justification. En laissant dans un premier temps de côté le rôle des deux termes de bruit, nous avons déjà montré que les mécanismes de diffusion thermique et de mélange balistique opérant à des échelles de temps différentes, il était possible de modéliser le mélange par un terme source à l'échelle de la diffusion, et *a fortiori* à celle de la l'évolution de la microstructure.

Ensuite, les deux termes de bruit sont eux aussi traités en parallèle, comme leurs variances ont été déterminées individuellement, à partir des effets chimiques et de mélange balistique. Cela revient à considérer que ces deux bruits sont décorrélés, c'est-à-dire que $\langle \theta^{\text{th}} \theta^{\text{irr}} \rangle = 0$. La variance du bruit total $\theta^{\text{tot}}(\mathbf{x}, t) \equiv [\theta^{\text{th}} + \theta^{\text{irr}}](\mathbf{x}, t)$ est alors la somme des variances de chaque bruit :

$$\langle \theta^{\text{tot}}(\mathbf{x}, t) \theta^{\text{tot}}(\mathbf{x}', t') \rangle = \sigma \delta(t - t') \nabla^2 \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \quad \sigma = 2k_B T \bar{M} \left(1 + 3\bar{c}(1 - \bar{c}) \frac{\Gamma R^2}{2k_B T \bar{M}} \right). \quad (2.3.2)$$

L'argument fondé sur l'écart entre les échelles temporelles n'est pas pertinent pour justifier la décorrélation des bruits, comme la dérivation de θ^{irr} repose sur un traitement diffusif des effets d'irradiation, inspiré du formalisme de Martin [68]. En réalité, ces deux bruits sont en toute rigueur effectivement corrélés. Cependant, leurs intensités ne sont le plus souvent pas équivalentes, et seul un bruit parmi les deux joue un rôle notable à une température donnée. Nous constaterons de fait dans le chapitre 4, que le bruit d'irradiation est largement dominant à basse température ($T < 350$ K), mais devient négligeable face aux fluctuations thermiques dès les températures intermédiaires ($T > 500$ K). Enfin, la gamme de température où les bruits sont équivalents sera associée à une faible amplitude des fluctuations. Négliger la corrélation de ces deux bruits aura donc peu d'impact sur la microstructure.

Le point le plus délicat du modèle concerne la possibilité d'intégrer un terme hors équilibre à un potentiel thermodynamique. Nous supposons en effet que le mélange balistique peut être ajouté au formalisme de Landau, alors que celui-ci n'est en toute rigueur valable qu'à proximité de l'équilibre thermodynamique. Cette hypothèse est difficilement justifiable *a priori*, car rien n'indique qu'il soit possible de décrire le comportement d'un matériau maintenu loin de l'équilibre thermodynamique via les effets d'irradiation, par une énergie libre de type Landau. Pour une irradiation faible, l'hypothèse semble cependant acceptable, le mélange balistique étant perçu par le système comme une perturbation qui l'écarte faiblement de l'équilibre. Le doute ne subsiste donc que sur la validité du modèle pour une forte intensité d'irradiation. D'un point de vue qualitatif, l'existence d'une énergie libre traduit une préférence du système (associée à un gradient de potentiel chimique dans le cas de l'alliage AgCu) pour certaines configurations d'équilibre, tandis que le mélange balistique joue un rôle purement « mécanique ». Ainsi, sans remettre en cause le caractère instantané du mélange balistique à l'échelle de la diffusion, il est légitime de considérer qu'entre l'initiation de deux cascades, le système tente d'évoluer selon la préférence de F par diffusion. Cet argument est en outre compatible avec l'existence d'une fonctionnelle de Lyapunov mimant le rôle d'un potentiel sous irradiation, qui sera mise en évidence dans le premier paragraphe du chapitre suivant. La dynamique procède alors de la minimisation de cette fonctionnelle, ce qui octroie au système une propriété évoquant la notion de consistance thermodynamique [13]. Notre modèle pour décrire la microstructure sous irradiation semble ainsi compatible avec une équation de champ de phase et le formalisme de Landau.

Avant d'étudier les propriétés de l'équation, il convient de noter que les effets d'irradiation conduisent non seulement à créer du mélange ionique modélisé par p_R , mais aussi à augmenter le nombre de défauts ponctuels. Or, ces défauts ponctuels sont les principaux vecteurs de la diffusion dans les métaux, et leur recréation induit une augmentation de \bar{M} sous irradiation (voir 2.1.45). La dépendance de \bar{M} vis-à-vis de la quantité de défauts ponctuels est très complexe, car elle fait intervenir la microstructure, qui régule les concentrations en défauts par un effet rétroactif. L'augmentation de la diffusion sous irradiation sera prise en compte dans le chapitre 4. En revanche, nous laissons de côté l'effet rétroactif de la microstructure. Ce point constitue une importante limitation de notre étude.

Dans le cadre de ces hypothèses, l'équation de Cahn-Hilliard-Cook modifiée, utilisée dans notre étude, s'écrit sur le domaine $\Omega = [0, L]^d$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \bar{M}(T) \nabla^2 [\nabla_\eta F(\eta, \nabla \eta)] + \Gamma(\Phi)(p_R * \eta - \eta) + \theta^{\text{tot}}(T, \Phi). \quad (2.3.3)$$

Cette équation fait intervenir deux échelles de temps, via les paramètres \bar{M} et Γ , associées respectivement aux mécanismes de diffusion et de mélange balistique, et deux échelles d'espace, ξ et R , associées à l'approche en champ de phase et à l'extension spatiale du mélange ionique dans les sous-cascades.

2.3.2 Adimensionnalisation

En utilisant l'expression 2.1.15 de la densité d'énergie libre f_h , les deux valeurs d'équilibre η_\pm définies par $f'_h(\eta_-) = f'_h(\eta_+)$, $f''_h(\eta_\pm) > 0$ s'écrivent [41] :

$$\eta_\pm = -\frac{a_3}{3a_4} \pm \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{a_3}{a_4} \right)^2 - \frac{a_2}{a_4}}. \quad (2.3.4)$$

En introduisant les deux grandeurs adimensionnelles suivantes :

$$\alpha = \frac{\eta_+ - \eta_-}{2}, \quad \lambda = \frac{\eta_+ + \eta_-}{\eta_+ - \eta_-}, \quad (2.3.5)$$

où λ est le coefficient réduit d'asymétrie, il est possible de définir les variables réduites de l'étude, ϕ , t' , \mathbf{x}' , ϵ , W et L' , ainsi que les grandeurs d'échelle t_0 , l_0 , ξ et σ_0 :

$$\begin{cases} \phi = \frac{\eta}{\alpha}, & t' = \frac{t}{t_0}, & \mathbf{x}' = \frac{\mathbf{x}}{l_0}, & \epsilon = \frac{\sigma}{\sigma_0}, & W = t_0 \Gamma, & L' = \frac{L}{l_0}, & R' = \frac{R}{l_0} \\ t_0 = \frac{|a_2| \xi^2}{\bar{M} a_4^2 \alpha^4 V_{\text{at}}}, & \xi = \sqrt{\frac{\kappa}{|a_2|}}, & l_0 = \sqrt{\frac{|a_2|}{a_4}} \frac{\xi}{\alpha}, & \sigma_0 = \frac{l_0^2 \alpha^2}{t_0}. \end{cases} \quad (2.3.6)$$

Nous obtenons alors l'équation 2.3.3 sous forme adimensionnelle sur le domaine réduit, toujours noté $\Omega = [0, L']^d$:

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t) = \nabla^2 [f'_\lambda(\phi) - \nabla^2 \phi](\mathbf{x}, t) + W(p_R * \phi - \phi) + \theta(\mathbf{x}, t), & \forall \mathbf{x} \in \Omega \\ \nabla \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, & \nabla^3 \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, & \forall \mathbf{x} \in \partial \Omega \\ \langle \theta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0 \\ \langle \theta(\mathbf{x}_1, t_1) \theta(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle = \epsilon \delta(t_1 - t_2) \nabla^2 \delta(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2), \end{cases} \quad (2.3.7)$$

où nous avons omis les « ' » sur les variables courantes (\mathbf{x} , t et R). Nous remarquons que l'échelle de temps t_0 est proportionnelle à \bar{M}^{-1} . De plus, W est le rapport entre Γ et \bar{M} et quantifie la différence entre les deux échelles de temps du problème associées aux processus de diffusion et de mélange athermique agissant en parallèle. L'échelle spatiale est quant à elle proportionnelle à ξ . R/ξ décrit la portée des déplacements dus au mélange ionique par rapport à celle de la diffusion. Enfin, le facteur

λ traduit l'effet de la différence de taille entre les atomes d'argent et de cuivre, à l'origine de l'asymétrie du diagramme de phase. La forme adimensionnelle de l'énergie libre homogène est notée f_λ :

$$f_\lambda(\phi) \equiv \frac{3\lambda^2 - 1}{2}\phi^2 - \lambda\phi^3 + \frac{\phi^4}{4}, \quad (2.3.8)$$

soit $f'_\lambda(\phi) = (3\lambda^2 - 1)\phi - 3\lambda\phi^2 + \phi^3$. Nous allons, dans le chapitre suivant, étudier les propriétés de cette équation adimensionnelle.



Chapitre 3

Étude de l'équation adimensionnelle

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| 3.1 Le schéma numérique déterministe | 60 |
| 3.1.1 L'équation déterministe | 60 |
| 3.1.2 Établissement du schéma numérique | 61 |
| 3.1.3 Étude numérique de la stabilité et de la précision du schéma | 64 |
| 3.1.4 Simulation de la microstructure | 69 |
| 3.2 Le schéma numérique probabiliste | 74 |
| 3.2.1 L'équation différentielle stochastique | 74 |
| 3.2.2 Impact du bruit sur la microstructure | 75 |
| 3.2.3 Étude du vieillissement | 80 |
| 3.3 L'approche autocohérente | 83 |
| 3.3.1 Calcul du facteur de structure | 83 |
| 3.3.2 Limite de solubilité pour les précipités | 92 |
| 3.4 Étude de la microstructure | 96 |
| 3.4.1 Étude de la distribution des tailles d'agrégats en l'absence de bruit | 97 |
| 3.4.2 Lien entre la taille $\langle d \rangle$ des nodules et la distance entre voisins $2\pi/k_\infty$ | 100 |
| 3.4.3 Étude de la fonction de corrélation de paire des précipités | 102 |

L'approche en champ de phase mise en place dans le premier chapitre, par l'introduction d'une variable continue pour décrire l'état du système, et d'une équation aux dérivées partielles pour dicter son évolution, est propice à une résolution via une approche numérique, de type différences finies ici. Pour une telle méthode, les propriétés du schéma développé reposent sur celles de l'équation différentielle continue. Il est donc utile de comprendre le comportement des solutions continues, avant de présenter le développement du schéma déterministe, puis du schéma stochastique pour l'introduction des fluctuations.

3.1 Le schéma numérique déterministe

3.1.1 L'équation déterministe

L'équation déterministe décrivant l'évolution du paramètre d'ordre réduit ϕ s'écrit en dimension d sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 [(3\lambda^2 - 1)\phi - 3\lambda\phi^2 + \phi^3 - \nabla^2 \phi] + W(p_R * \phi - \phi) \\ \nabla \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla^3 \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega \\ \phi(\mathbf{x}, 0) = \phi_0(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega, \end{cases} \quad (3.1.1)$$

où nous avons fait apparaître la condition initiale ϕ_0 , et les conditions de flux nul au bord garantissant la conservation des espèces. Hors irradiation, le système tend à minimiser son énergie libre F , qui joue le rôle de fonctionnelle de Lyapunov. Afin de définir son équivalent sous irradiation, nous introduisons la fonction g définie comme le noyau de l'irradiation :

$$\nabla^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -[\delta(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) - p_R(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)], \quad (3.1.2)$$

ce qui permet au terme d'irradiation de s'écrire à son tour sous la forme : $W(p_R * \phi - \phi) = W\nabla^2(g * \phi)$. En intégrant formellement par rapport à ϕ , nous faisons apparaître une nouvelle fonctionnelle $W(\phi)$ associée à l'irradiation :

$$W(\phi) = \frac{W}{2}(g * \phi, \phi) = \frac{W}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \phi(\mathbf{x}) g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}'. \quad (3.1.3)$$

où « (\cdot, \cdot) » désigne le produit scalaire dans $L^2(\Omega)$. La propriété fondamentale de ce terme est sa positivité. En effet, $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ est une fonction caractéristique, d'où $\hat{g}(\mathbf{k}) > 0$. Cette propriété se visualise en utilisant l'approximation 2.2.16 de $\hat{p}_R(\mathbf{k})$ qui, par le passage en Fourier de l'équation 3.1.2, permet d'obtenir que $\hat{g}(\mathbf{k}) = \frac{R^2}{1 + \alpha_d |\mathbf{k}|^2 R^2} > 0$. Cette condition est vérifiée indépendamment de l'approximation 2.2.16, et nous avons toujours :

$$W(\phi) = \frac{W}{2}(g * \phi, \phi) = \frac{W}{2}(\hat{g}\hat{\phi}, \hat{\phi}) = \frac{W}{2} \left\| \sqrt{\hat{g}} \hat{\phi} \right\|_2^2 \geq 0, \quad (3.1.4)$$

où $\hat{\phi}$ est la transformée de Fourier de ϕ . En introduisant la fonctionnelle $\mathcal{L}(\phi)$ définie comme la somme de l'énergie libre $F(\phi)$, et de cette fonctionnelle de mélange $W(\phi)$:

$$\mathcal{L}(\phi) \equiv F(\phi) + W(\phi) = \int_{\Omega} \left(f_{\lambda}(\phi) + \frac{1}{2} |\nabla \Phi(\mathbf{x}, t)|^2 \right) d\mathbf{x} + \frac{W}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \phi(\mathbf{x}) g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}', \quad (3.1.5)$$

il est possible de réécrire l'équation 3.1.1 sous la forme variationnelle compacte :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)). \quad (3.1.6)$$

L'évolution du système consiste alors en la minimisation de $\mathcal{L}(\phi)$, qui joue le rôle de fonctionnelle de Lyapunov pour les solutions. En effet, $\mathcal{L}(\phi)$ est minorée et décroissante le long des trajectoires :

$$\frac{d\mathcal{L}}{dt}(t) = - \int_{\Omega} |\nabla [\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)]|^2 d\mathbf{x} \leq -C \|\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)\|_h^2 \leq 0, \quad (C > 0), \quad (3.1.7)$$

où la norme $\|\cdot\|_h$ est définie par :

$$\|\phi\|_h^2 \equiv \int_{\Omega} [\phi^2 + |\nabla \phi|^2] d\mathbf{x}. \quad (3.1.8)$$

Par conséquent, si une solution ϕ converge, elle convergera vers un état d'équilibre du système défini par :

$$\nabla^2 (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)) = \nabla^2 (f'_\lambda(\phi) - \nabla^2 \phi + Wg * \phi) = 0. \quad (3.1.9)$$

De plus, le caractère borné des solutions au sens de la norme $\|\cdot\|_h$ quelle que soit la condition initiale ϕ_0 , garantit l'existence de solutions stationnaires. Ainsi, pour toute condition initiale ϕ_0 , la solution ϕ converge pour la norme $\|\cdot\|_h$, vers un ensemble borné \mathcal{A} contenant tous les équilibres du système [53, 54], comme nous le montrons en annexe A.1.

Ce résultat est fondamental, d'une part parce qu'il démontre que ce modèle est capable de rendre compte de la naissance de nouveaux états stationnaires sous irradiation associés à la microstructuration du matériau, et d'autre part, parce que l'existence d'une fonctionnelle de Lyapunov garantit la stabilité des solutions numériques [69, 70]. Enfin, le caractère global de la fonctionnelle de Lyapunov nous assure que certaines grandeurs associées à l'état final, comme le facteur de structure, ne dépendent pas des conditions initiales. À ce titre, les simulations réalisées par la suite auront pour condition initiale une concentration aléatoire associée à une solution homogène de concentration moyenne \bar{c} fixée, soit en terme de paramètre d'ordre réduit :

$$\frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \phi = \bar{\phi} \equiv \frac{\bar{c} - c_c}{\alpha}. \quad (3.1.10)$$

3.1.2 Établissement du schéma numérique

L'équation 3.1.1 est une équation aux dérivées partielles fortement non linéaire. Pour cette raison, nous n'avons accès à aucune solution analytique simple, et l'évolution des solutions exactes $\phi(\mathbf{x}, t)$, qui portent toute l'information sur la microstructure, est complexe à déterminer. Nous avons donc développé un schéma numérique pour intégrer une telle équation, dont les propriétés de stabilité reposent sur l'existence d'une fonctionnelle de Lyapunov. Nous décrivons le schéma déterministe dans un premier temps, puis son équivalent stochastique. Les calculs sont détaillés en annexe A.

Nous avons montré dans la partie précédente que sous irradiation, $\mathcal{L}(\phi)$ est une fonctionnelle de Lyapunov. Elle est de classe C^2 sur l'ensemble des solutions, et vérifie de plus les propriétés suivantes :

$$\begin{cases} (\nabla_\phi^2 \mathcal{L}(\psi)\phi, \phi) \geq -1 \quad \forall \phi, \psi \text{ solutions} \\ \mathcal{L}(\phi) \rightarrow +\infty \Leftrightarrow \|\phi\|_h \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (3.1.11)$$

ce qui inscrit l'équation d'évolution des solutions dans le cadre des systèmes différentiels à gradient [71]. Ceux-ci autorisent l'existence de plusieurs minima pour \mathcal{L} tout en utilisant les propriétés numériques des systèmes où \mathcal{L} est convexe.

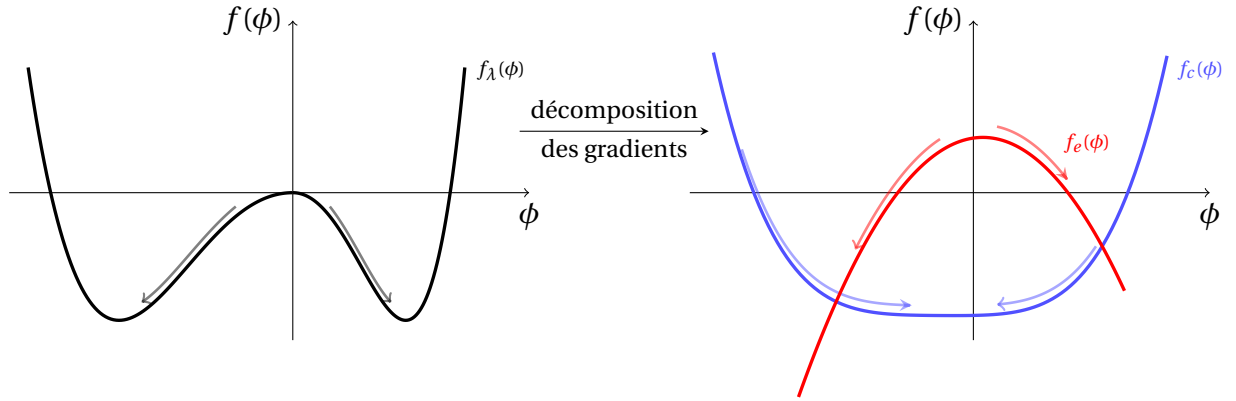


FIGURE 3.1 – Illustration de la méthode de décomposition des gradients. — : fonctionnelle d'énergie libre f_λ décomposée en une fonction strictement convexe f_c (—) associée au flot contractant, et une fonction strictement concave f_e (—) associée au flot expansif.

Pour cela, il suffit de remarquer qu'en décomposant la densité d'énergie libre f_λ (voir 2.3.8) en une fonction strictement convexe f_c , et une fonction strictement concave f_e , comme nous l'illustrons figure 3.1, l'énergie \mathcal{L} se découpe en une partie strictement convexe \mathcal{L}_c associée à un flot contractant $-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi)$, et une partie strictement concave $-\mathcal{L}_e$ associée à un flot expansif $\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi)$ [72] :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla^2 [-\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)] = -\nabla^2 \left[\underbrace{-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi)}_{\text{flot contractant}} + \underbrace{\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi)}_{\text{flot expansif}} \right]. \quad (3.1.12)$$

Cette décomposition permet de conserver numériquement la contractivité du flot $-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi)$ par un traitement implicite [71]. En suivant l'approche de Eyre [73], nous proposons donc le schéma temporel à pas constant Δt suivant :

$$\begin{cases} \frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = -\nabla^2 [-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) + \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n)] \\ \phi^0 = \phi_0, \end{cases} \quad (3.1.13)$$

où la solution numérique ϕ^n est une approximation de la solution exacte $\phi(\cdot, n\Delta t)$. Le flot contractant

$-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi)$ est traité de manière implicite, et le flot expansif $\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi)$ est lui traité de manière explicite¹. Cette méthode permet aux solutions numériques d'hériter de la même propriété de Lyapunov que les solutions exactes, ce qui garantit la stabilité inconditionnelle du schéma. Néanmoins, cette propriété n'est vérifiée que pour les fonctionnelles \mathcal{L}_e telles que :

$$(\nabla_\phi^2 \mathcal{L}_e(\psi)\phi, \phi) \geq \frac{1}{2}, \quad \forall \phi, \psi \text{ solutions.} \quad (3.1.14)$$

Cette contrainte assure que les termes traités en implicite compensent la déstabilisation du schéma générée par les termes traités de manière explicite. Un tel choix garantit alors que les solutions discrétisées en temps ϕ^n convergent vers l'ensemble des états d'équilibre du système.

Le choix concret du découpage des gradients est dicté par des arguments d'efficacité du schéma numérique, tel le coût en calculs machine. Eyre a ainsi suggéré [73] de ne traiter que des termes linéaires de manière implicite. $\mathcal{L}_c(\phi)$ ne contient donc que des termes quadratiques de f_λ , ainsi que les deux termes convexes $|\nabla\phi|^2/2$ et $W(\phi)$. $\mathcal{L}_c(\phi)$ et $\mathcal{L}_e(\phi)$ s'écrivent explicitement :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_c(\phi) = \int_{\Omega} \left[\frac{|\nabla\phi|^2}{2} + \frac{A_c}{2} \phi^2 \right] d\mathbf{x} + \frac{W}{2} \iint_{\Omega \times \Omega} \phi(\mathbf{x}) g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi(\mathbf{x}') d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \\ \mathcal{L}_e(\phi) = \int_{\Omega} \left[\frac{A_c}{2} \phi^2 - f_\lambda(\phi) \right] d\mathbf{x}, \end{cases} \quad (3.1.15)$$

où nous avons introduit la constante de découpage A_c . Pour un pas d'espace donné, nous montrons en annexe A.2 que l'erreur de troncature $\epsilon_n^{\Delta t}$ augmente linéairement avec A_c , qui doit donc être choisie aussi petite que possible, tout en garantissant la contrainte de convexité de \mathcal{L}_e et l'hypothèse 3.1.14. La valeur optimale de A_c est donnée par :

$$A_c = \frac{5}{2}. \quad (3.1.16)$$

Elle permet en effet de garantir la condition 3.1.14 tout en minimisant l'erreur de consistance. Dans ces conditions, le schéma numérique est consistant d'ordre 1 en temps.

La discrétisation spatiale est ensuite effectuée selon une approche spectrale, permettant de transformer une équation aux dérivées partielles en équation différentielle ordinaire. Dans cette approche, l'espace engendré par la base des cosinus réalise une approximation de l'espace des solutions ϕ^n du schéma en temps [74]. Étant donnée une condition initiale ϕ^0 , la solution spectrale ϕ_N^n s'écrit sous forme de série de Fourier :

$$\phi_N^n(\mathbf{x}) = \sum_{\ell \leq d} \sum_{i_\ell=1}^N \hat{\phi}_{i_\ell}^n \prod_{m \leq d} \cos(k_{i_\ell} x_m). \quad (3.1.17)$$

La précision de l'approche est définie par l'ordre de troncature N de la série de Fourier. N est donc intimement lié au pas Δx de discrétisation spatiale du domaine Ω :

1. Un traitement implicite ne garantirait en effet aucune propriété supplémentaire de stabilité, et se révélerait plus coûteux en temps de calcul

$$N = \left\lfloor \frac{L'}{\Delta x} \right\rfloor, \quad (3.1.18)$$

où $\lfloor \cdot \rfloor$ désigne la fonction partie entière. Afin de décrire correctement les interfaces associées à la microstructure, Δx ne doit pas excéder la longueur de corrélation réduite $\xi' = \xi/l_0$. Ce critère permet *a priori* de fixer Δx (et donc N) dans les simulations.

L'intérêt d'une telle approche est d'échanger la complexité et le coût mémoire de la discrétisation des dérivées inhérente à la méthode des différences finies, contre des calculs de transformée de Fourier qui jouissent d'excellentes performances de calcul dans la plupart des langages informatiques, tout en conservant la propriété de stabilité inconditionnelle au sens de Lyapunov du schéma temporel de Eyre 3.1.13. En se débarrassant des dérivées spatiales, l'approche spectrale se départit aussi de l'erreur de troncature associée, mais elle génère et propage en contrepartie une erreur, en approximant les solutions par leur série de Fourier tronquée. L'erreur est aussi d'ordre 1. Le schéma complet est donc d'ordre 1 en temps et en espace :

$$e_N^{\Delta t} \leq c(\lambda, W, R)(\Delta t + \Delta x), \quad (3.1.19)$$

où nous avons noté $e_N^{\Delta t}$ l'erreur totale de convergence. Nous obtenons alors pour chaque mode \mathbf{k} de $(\hat{\phi}_\mathbf{k}^n)$, le schéma temporel suivant :

$$\hat{\phi}_\mathbf{k}^{n+1} = \frac{1}{1 - \Delta t \rho(\mathbf{k})} (\hat{\phi}_\mathbf{k}^n + \Delta t \{a_\mathbf{k} [\hat{\phi}_\mathbf{k}^n] - \rho(\mathbf{k}) \hat{\phi}_\mathbf{k}^n\}), \quad (3.1.20)$$

où $a_\mathbf{k} [\hat{\phi}_\mathbf{k}^n] = -|\mathbf{k}|^2 ((3\lambda^2 - 1)\hat{\phi}_\mathbf{k}^n - 3\lambda[\hat{\phi}_\mathbf{k}^n]^2 + [\hat{\phi}_\mathbf{k}^n]^3 + |\mathbf{k}|^2 \hat{\phi}_\mathbf{k}^n) - W(1 - \hat{p}_R(\mathbf{k}))\hat{\phi}_\mathbf{k}^n$ et $\rho(\mathbf{k}) \equiv -A_c |\mathbf{k}|^2 - |\mathbf{k}|^4 - W(1 - \hat{p}_R(\mathbf{k}))$. Finalement, la connaissance de $(\hat{\phi}_\mathbf{k}^n)$ permet d'obtenir la solution discrétisée dans l'espace réel (ϕ_N^n) . Il convient de remarquer que l'approche spectrale transforme les termes non linéaires de f'_λ en produits de convolution, incompatibles avec un traitement implicite. Le choix d'un découpage linéaire n'est pas seulement dicté par l'efficacité, il est en réalité indispensable pour appliquer le schéma 3.1.14 dans le domaine spectral. Nous résumons les différentes étapes de discrétisation figure 3.2 :

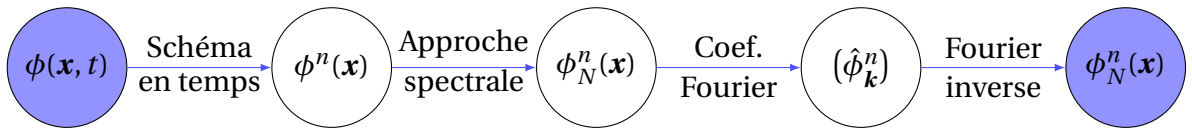


FIGURE 3.2 – Étapes de la discrétisation complète des équations.

3.1.3 Étude numérique de la stabilité et de la précision du schéma

Dans une première étape, il convient de vérifier numériquement les propriétés fondamentales de stabilité et de précision du schéma, établies dans les paragraphes précédents :

- ❶ La stabilité inconditionnelle au sens de Lyapunov qui a motivé la méthode de découpage des gradients en permettant théoriquement d'utiliser de grands pas de temps : cette propriété impose à $\mathcal{L}(\phi_N^n)$ d'être une suite décroissante.
- ❷ La consistance d'ordre 1 en temps et en espace fixant la précision du schéma. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la dépendance en Δx et Δt de l'erreur de convergence $\epsilon_N^{\Delta t}$. En l'absence de solution exacte, nous comparons la solution numérique à une solution numérique de référence :

$$\epsilon_N^{\Delta t} \simeq \sqrt{\sum_k \left[\phi_k^{n(\text{ref})} - \phi_k^n \right]^2}, \quad (3.1.21)$$

obtenue avec des pas de temps et d'espace aussi petits que possibles. À ce titre, l'étude de l'ordre en temps se fait avec un pas d'espace $\Delta x = 0.5$, et un pas de temps de référence $\Delta t^{(\text{ref})} = 10^{-4}$. L'étude de l'ordre en espace est elle réalisée avec un pas de temps Δt fixé à 0.05, et un pas d'espace de référence $\Delta x^{(\text{ref})} = 0.1$ correspondant à $N = 1000$. Ce choix de N est déterminé par la taille mémoire maximale que nous avons à disposition (matrices de taille 1000×1000).

Les simulations sont effectuées à partir d'une solution homogène (phase haute température), obtenue en imposant comme condition initiale une répartition aléatoire du paramètre d'ordre, selon une loi uniforme de moyenne $\bar{\phi}$. Les deux propriétés du schéma doivent être valables quelles que soient les paramètres λ , W et R . Deux jeux de données seront étudiés pour vérifier ce point :

| | |
|--|---|
| ❶ $(\lambda, R, W) = (0, 0)$: potentiel 2 :4, hors irradiation. | ❷ $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$: potentiel 2 :3 :4, irradiation d'intensité moyenne. |
|--|---|

TABLE 3.1 – Présentation des deux cas tests pour le schéma numérique. Cas 1 : $(\lambda, R, W) = (0, (0), 0)$ et cas 2 : $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$.

Le premier cas correspond à un calcul classique de Cahn-Hilliard hors irradiation muni d'un potentiel symétrique, que l'on retrouve fréquemment dans la littérature [69, 70]. Le second cas est associé à un diagramme de phase asymétrique, et à la présence marquée d'irradiation. Dans ce second cas, $\lambda = 0.2$ est fixé à une valeur typique de certains alliages à basse température, comme AgCu et les paramètres d'irradiation s'approchent de cas réels d'irradiation sur ce même alliage. La valeur moyenne $\bar{\phi}$ de ϕ n'a pas d'impact sur la stabilité du schéma ; elle est fixée à 0 dans ce chapitre. Enfin, toutes les simulations ont été réalisées en 2D, sur un domaine de dimension réduite $L' = 100$, correspondant à une boîte de quelques dizaines de nanomètres dans l'espace réel. Ce choix de taille est motivé par la nécessité d'une grande statistique pour tester le schéma. Dans le chapitre 5, la boîte sera étendue à $L' = 500$, correspondant à 100 nm environ.

Stabilité du schéma

La convergence des solutions numériques repose sur la stabilité au sens de Lyapunov. Nous vérifions la décroissance de la fonctionnelle le long des solutions numériques pour de grands pas de temps ($\Delta t = 1$, $\Delta t = 5$ et $\Delta t = 10$), dans les deux cas tests figures 3.3(a) et 3.3(b), et pour un temps final $t_f = 4000$.

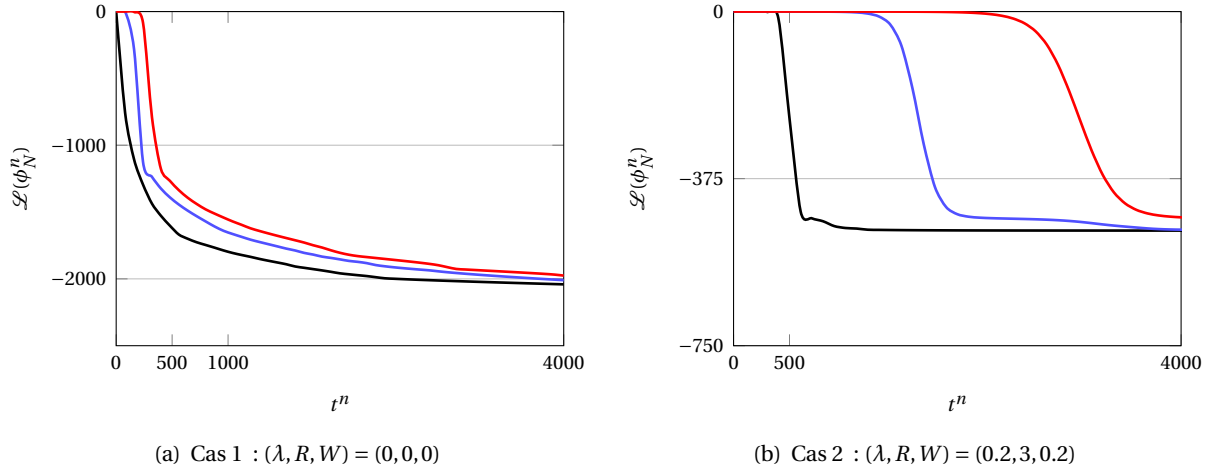


FIGURE 3.3 – Évolution de la fonctionnelle de Lyapunov discrète $\mathcal{L}(\phi_N^n)$ pour $\Delta t = 1$ (—), $\Delta t = 5$ (—) et $\Delta t = 10$ (—). Les calculs sont effectués pour $t_f = 4000$, avec $\Delta x = 0.5$ et $\bar{\phi} = 0$.

La figure met de plus clairement en évidence que la fonctionnelle de Lyapunov décroît très rapidement dans un premier temps, puis se stabilise, en particulier dans le cas irradié, où la transition est brutale. Hors irradiation, cette modification de la cinétique est en réalité associée au phénomène de grossissement. Dans tous les cas, elle signale que le système a atteint un état quasi-stationnaire, associé à la croissance lente des domaines, et elle constituera donc le critère de temps long dans l'étude des solutions. Nous reviendrons sur ce critère lors du développement du schéma stochastique.

Précision du schéma

Nous étudions l'erreur de convergence $e_N^{\Delta t}$ de manière à vérifier que le schéma développé est d'ordre 1 en temps et en espace. Le pas d'espace est *a priori* fixé par la connaissance de ξ : $\Delta x \simeq \xi / l_0$. En réalité, l'utilisation pratique d'un tel critère est impossible. En effet, la connaissance exacte de ξ (ou plutôt ξ / l_0 en coordonnées réduites) nécessite la résolution de l'équation d'évolution. Il existe néanmoins une alternative opérationnelle pour définir la valeur maximale acceptable de Δx , qui consiste à vérifier sur des temps longs, pour lesquels la microstructure est formée, que les interfaces sont décrites par trois points au moins. De nombreux tests ont permis de montrer que dans le cas traité, cette condition était remplie pour $N \geq 100$ correspondant à $\Delta x \leq 1$. La figure 3.4 présente l'évolution de l'erreur de convergence $e_N^{\Delta t}$ en fonction du pas d'espace Δx (figure 3.4(a)), et du pas de temps Δt (figure

3.4(b)). L'ordre en temps et en espace est bien 1, et ce hors irradiation (cas ①) comme sous irradiation (cas ②). Le tableau 3.2 fournit les ordres de convergence obtenus par un ajustement linéaire.

| Cas test (λ, R, W) | ① (0, (0), 0) | ② (0.2, 3, 0.2) |
|------------------------------|--------------------|--------------------|
| ordre en espace | 0.9931 ± 0.001 | 0.9978 ± 0.001 |
| ordre en temps | 0.8542 ± 0.02 | 1.0147 ± 0.02 |

TABLE 3.2 – Ordres de convergence en temps et en espace du schéma déterministe (associés à la figure 3.4), par ajustement ($\rho \sim 0.999$) des courbes $\epsilon_N^{\Delta t}$ en fonction de Δt et Δx , pour les 2 cas tests de (λ, R, W) avec $\bar{\phi} = 0$. L'ordre en temps est déterminé pour $\Delta t < 0.05$.

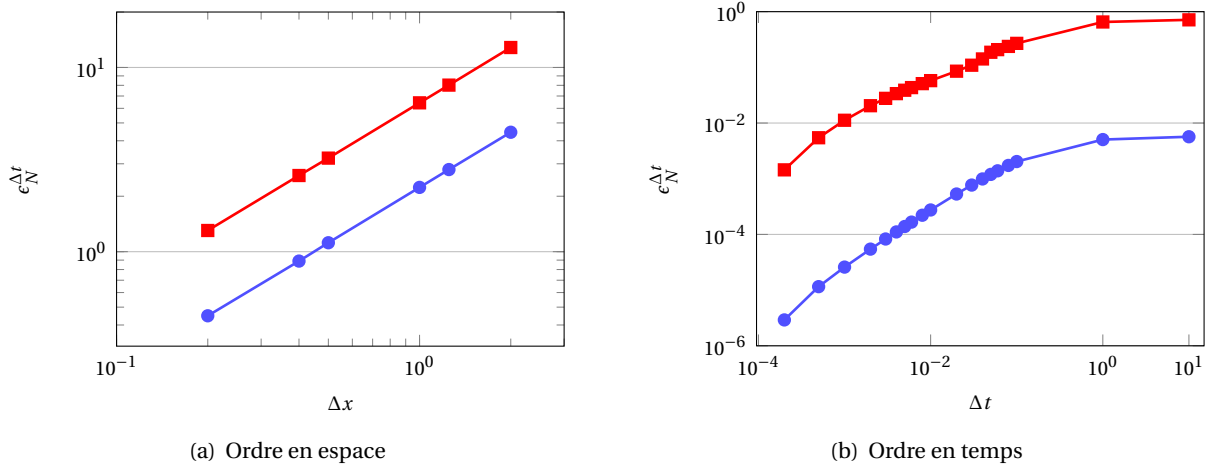


FIGURE 3.4 – Ordre de convergence en espace (gauche) et en temps (droite), issu de l'étude de $\epsilon_N^{\Delta t}$. Ordre en temps : $\Delta x = 0.5$, temps final $t = 100$ et même condition initiale homogène associée à une densité de probabilité uniforme, telle que $\bar{\phi} = 0$. Solution de référence : $\Delta t = 10^{-4}$. Ordre en espace : $\Delta t = 0.05$, temps final $t = 100$ et même condition initiale. Solution de référence : $\Delta x = 0.1$. — : (0,0,0). — : (0.2,3,0.2). Le schéma développé est d'ordre 1 en temps et en espace.

L'amplitude de l'erreur de convergence seule est insuffisante pour juger de la pertinence d'un choix de pas de temps. Il est aussi instructif d'observer sa nature et sa localisation spatiale. Dans cette optique, la figure 3.5 compare la solution de référence à une solution obtenue avec un choix de pas de temps et d'espace garantissant une erreur de l'ordre de 1% ($\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.5$), ainsi que l'erreur quadratique associée. Il apparaît clairement que la principale source d'erreur (en rose figures 3.5(e) et 3.5(f)) est le retard de la solution de pas de temps plus grand sur la solution de référence. Dans le cas ①, cela se traduit par un délai sur la fusion de deux domaines, et dans la cas ② par un retard dans la croissance de certains domaines. Cette contribution à l'erreur est peu gênante comme elle tend à se résorber avec le temps, et n'affecte pas les états stationnaires. La seconde source d'erreur est elle localisée au niveau des interfaces entre domaines. Cette erreur résiduelle est plus durable mais

d'amplitude négligeable comparée à la première. Par conséquent, l'analyse de l'amplitude de l'erreur de convergence et de sa nature montrent que le choix $\Delta x = 5.10^{-1}$ et $\Delta t = 5.10^{-2}$ est un bon compromis entre temps de calcul et précision des résultats. Sauf mention du contraire, nous utiliserons ces valeurs par la suite.

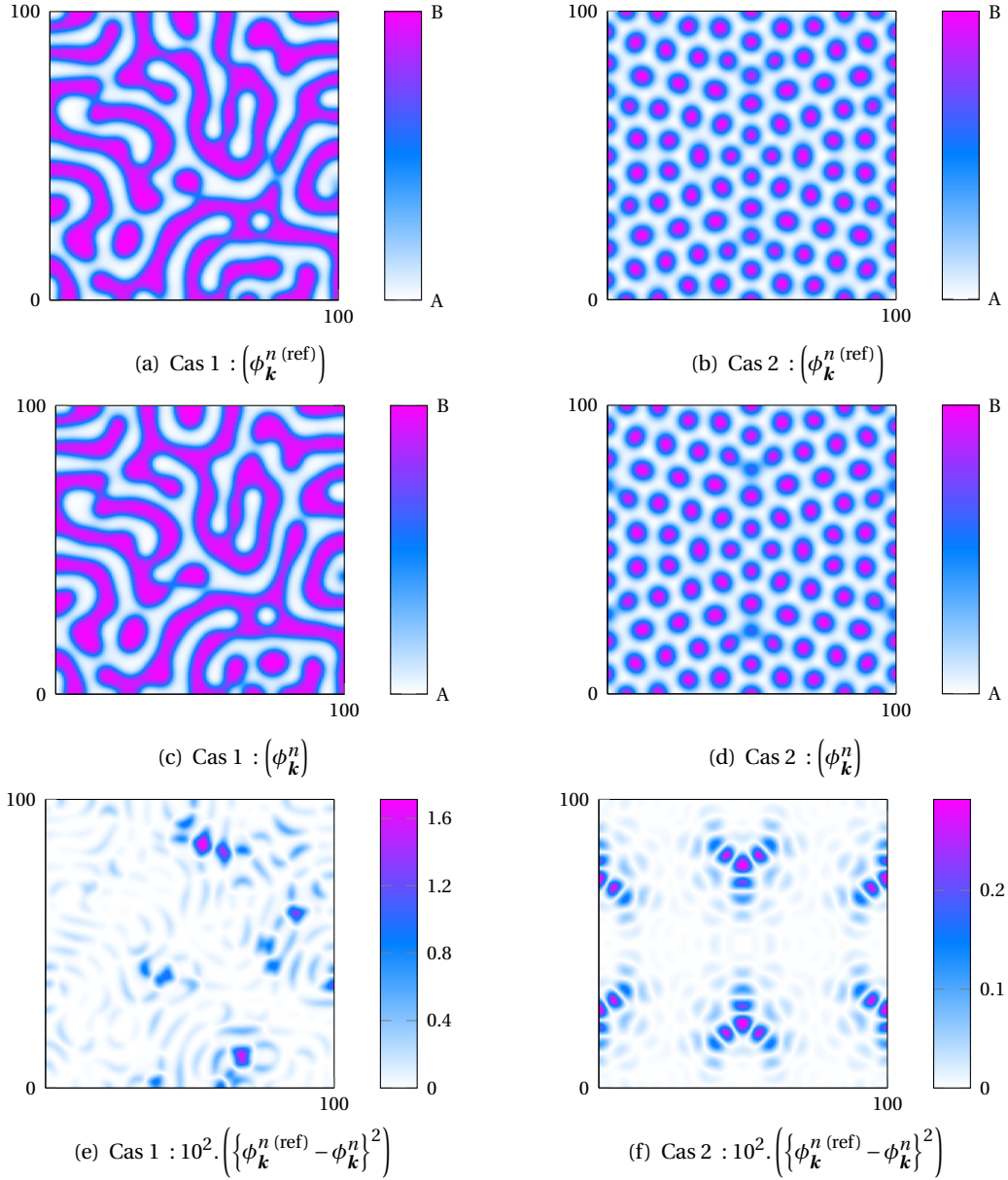


FIGURE 3.5 – Solution numérique obtenue avec, $\Delta t = 0.0001$ (solution de référence en haut) et $\Delta t = 0.05$ (au milieu), et écart quadratique entre ces deux solutions (en bas). Calculs effectués dans le cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ (colonne de gauche) à l'instant $t = 100$, et le cas 2 $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$ (colonne de droite) à l'instant $t = 500$ pour $\Delta x = 0.5$, à partir d'une condition initiale homogène telle que $\bar{\phi} = 0$. L'erreur est notamment localisée aux interfaces et au niveau des domaines en retard sur leur formation.

3.1.4 Simulation de la microstructure

Une fois les propriétés du schéma définies et les pas de temps et d'espace fixés, il est possible d'étudier numériquement la microstructure du matériau, au travers de la fonction de corrélation spatiale et de sa transformée de Fourier. Cette courte étude est l'occasion de retrouver des propriétés classiques de la microstructure hors irradiation, de tester leur validité sous irradiation, et d'établir des résultats de référence pour l'étude de l'impact des fluctuations sur la microstructure du paragraphe suivant.

Fonction de corrélation spatiale

La figure 3.6 présente ainsi la fonction de corrélation spatiale $G(|\mathbf{x}|, t)$ à l'instant t , calculée dans les deux cas d'étude, et à différents temps, avec le schéma numérique présenté. Il apparaît que ces fonctions sont loin d'être des exponentielles décroissantes comme nous l'avions supposé dans le chapitre 2 (paragraphe 2.1.3), mais présentent un caractère oscillant. Cette différence provient de l'existence de termes non linéaires dans l'énergie libre, que nous avons ignorés dans les hypothèses de calcul de ξ en 2.1.21. Ceux-ci conduisent en effet à un couplage entre les modes $\hat{\phi}_{\mathbf{k}}$, à l'origine des oscillations de $G(|\mathbf{x}|, t)$ définie ici sous forme normalisée :

$$G(|\mathbf{x}|, t) \equiv \frac{\langle \int_{\mathbb{R}} \phi(\mathbf{u}, t) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{u}, t) d\mathbf{u} \rangle - \langle \int_{\mathbb{R}} \phi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} \rangle^2}{\max_{\mathbf{x}} \left\{ \langle \int_{\mathbb{R}} \phi(\mathbf{u}, t) \phi(\mathbf{x} + \mathbf{u}, t) d\mathbf{u} \rangle - \langle \int_{\mathbb{R}} \phi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} \rangle^2 \right\}}, \quad (3.1.22)$$

et rendent l'estimation de ξ/l_0 basée sur l'intégrale de $G(|\mathbf{x}|, t)$ difficile. En revanche, la fonction de corrélation fournit une estimation de la taille moyenne $\langle d \rangle$ des domaines de prédominance observés figure 3.5, par l'intermédiaire de son premier zéro. Selon la figure 3.6, nous obtenons dans le cas 1 : $\langle d \rangle = 7.2$ ($t = 400$) et $\langle d \rangle = 9.9$ ($t = 1000$), et dans le cas 2 : $\langle d \rangle = 3.5$ à $t = 400$ et $t = 1000$.

Facteur de structure

Plutôt que d'étudier ces fonctions, il est parfois plus judicieux d'utiliser leur transformée de Fourier, qui n'est autre que le facteur de structure $S(|\mathbf{k}|, t)$, déjà définie dans le chapitre 2 (voir 2.1.24) :

$$S(|\mathbf{k}|, t) \equiv \langle |\hat{\phi}(\mathbf{k}, t)|^2 \rangle \simeq \frac{1}{N_{\text{tir}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{tir}}} |\hat{\phi}_{\mathbf{k}}^n|^2, \quad (3.1.23)$$

où $\langle \cdot \rangle$ représente la moyenne sur l'ensemble des configurations initiales. Le facteur de structure décrit la distribution des échelles spatiales représentées au sein de la microstructure. Il s'interprète aussi comme une intensité de diffraction et constitue ainsi un indicateur expérimental de la microstructure, permettant de faire le lien entre simulations et mesures (voir chapitre 5).

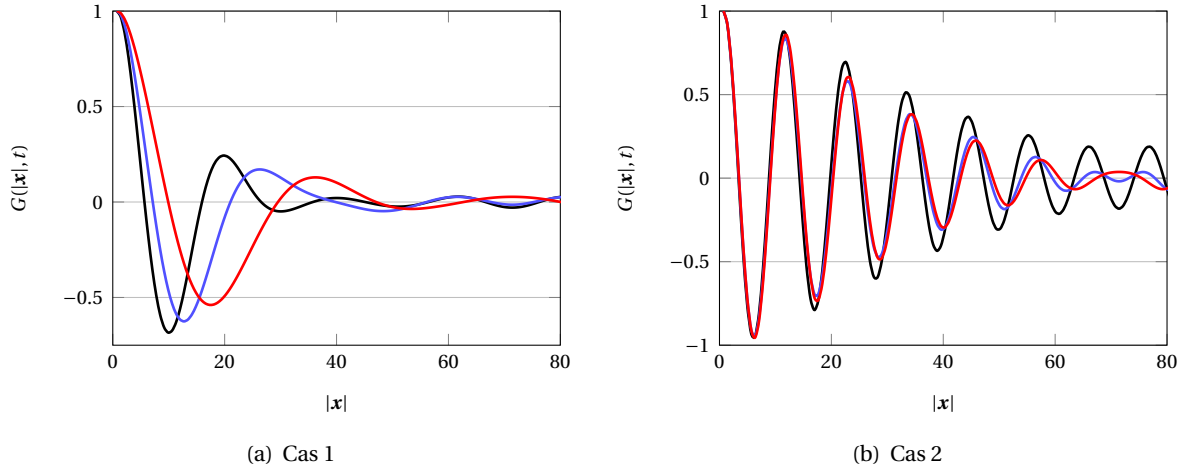


FIGURE 3.6 – Fonction de corrélation $G(|\mathbf{x}|, t)$ dans les cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ (à gauche) et 2 $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$ (à droite), aux instants $t = 200$ (—), $t = 400$ (—) et $t = 1000$ (—). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$. Moyenne sur 50 tirs.

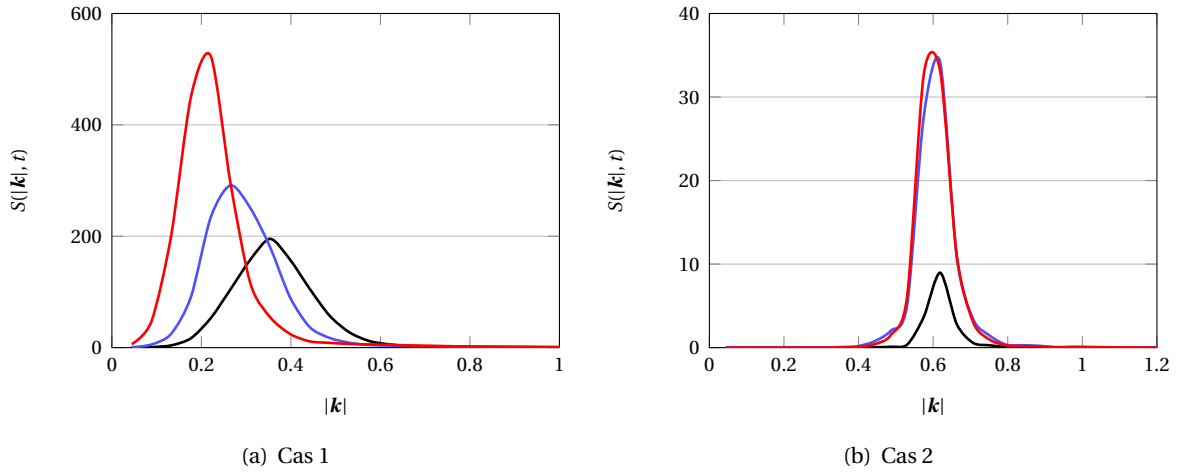


FIGURE 3.7 – Facteur de structure $S(|\mathbf{k}|, t)$ (associés aux fonctions de corrélation de la figure 3.6), dans les cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ (à gauche) et 2 $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$ (à droite), aux instants $t = 200$ (—), $t = 400$ (—) et $t = 1000$ (—). Les fonctions sont de plus en plus piquées, et le maximum k_m diminue avec le temps. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$. Moyenne sur 50 tirs.

La figure 3.7 présente les facteurs de structure associés aux fonctions de corrélation de la figure 3.6. Ceux-ci sont piqués autour d'un maximum k_m très marqué, qui donne une définition de l'échelle spatiale caractéristique de la microstructure à un instant donné ($\langle d \rangle \sim \pi / k_m$). Hors irradiation (cas

①), k_m tend vers 0 avec le temps, et $S(|\mathbf{k}|, t)$ devient de plus en plus piquée. En revanche, dans le second cas d'étude (cas ②), associée à une irradiation non nulle, si $S(|\mathbf{k}|, t)$ se pique à nouveau autour de son maximum, celui-ci atteint cette fois une valeur limite notée k_∞ , et n'évolue plus. Hors irradiation, l'évolution temporelle de $S(|\mathbf{k}|, t)$ décrit le phénomène connu de décomposition spinodale. Aux temps longs, le système composé de phases riches en espèce A dans une matrice B tend à se séparer en deux zones distinctes contenant du A pur et du B pur. La taille moyenne de ces phases correspond ainsi à l'échelle caractéristique de la microstructure, et son évolution peut être décrite par k_m .

En dehors de l'évolution de son maximum $k_m(t)$, la forme du facteur de structure aux temps longs (figure 3.8) met en évidence deux propriétés asymptotiques présentes hors irradiation, qui ne se retrouvent pas dans certains cas d'irradiation. Hors irradiation, les deux « extrémités » de la courbe suivent en effet chacune une loi puissance :

$$\begin{cases} S(|\mathbf{k}|, t) \underset{|\mathbf{k}| \rightarrow 0}{\sim} |\mathbf{k}|^4 \\ S(|\mathbf{k}|, t) \underset{|\mathbf{k}| \rightarrow \infty}{\sim} |\mathbf{k}|^{-(d+1)}. \end{cases} \quad (3.1.24)$$

La première relation a été établie de manière empirique au travers de simulations [75], et concerne les petites longueurs d'onde associées aux grandes échelles spatiales dans la microstructure. La seconde relation, appelée loi de Porod [76] pour les interfaces raides, attrait aux grandes longueurs d'onde, propres aux variations rapides de paramètre d'ordre. En dimension 2, l'exposant de la loi de Porod est 3, à condition de supposer les interfaces entre domaines infiniment raides (fonction échelon). Nous présentons tableau 3.3 les pentes du facteur de structure lorsque $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ et $|\mathbf{k}| \rightarrow \infty$, pour 3 triplets (λ, R, W) : le cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$, le cas 2 $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$, et un cas intermédiaire d'irradiation « faible » : $(\lambda, R, W) = (0.1, 1, 0.1)$. Il convient de noter que ces choix ne sont pas anodins. En particulier, le triplet ajouté correspond à un phénomène de démixtion, malgré la présence d'irradiation, tandis que le cas 2 correspond, lui, à la formation de nodules (voir paragraphe 3.3).

Hors irradiation (cas 1, figure 3.8(a)), la pente associées aux petites longueurs d'onde est de 3.8 ± 0.1 en échelle logarithmique. Dans le cas d'une faible irradiation (figure 3.8(c)), la forme de la courbe est légèrement dégradée, mais cette pente demeure proche de 4. Plus important, la loi de Porod est vérifiée dans ces deux cas : la courbe suit une loi puissance ($\rho \sim 0.99$), sur une grande plage de longueurs d'onde, comme le met en exergue la présence d'un plateau pour $|\mathbf{k}|^3 S(|\mathbf{k}|, t)$ en encart des figures 3.8(a) et 3.8(c). L'exposant de la loi puissance est -2.92 ± 0.01 hors irradiation, et -2.74 ± 0.07 sous irradiation faible. Les paramètres des ajustements par une loi puissance sont résumés tableau 3.3.

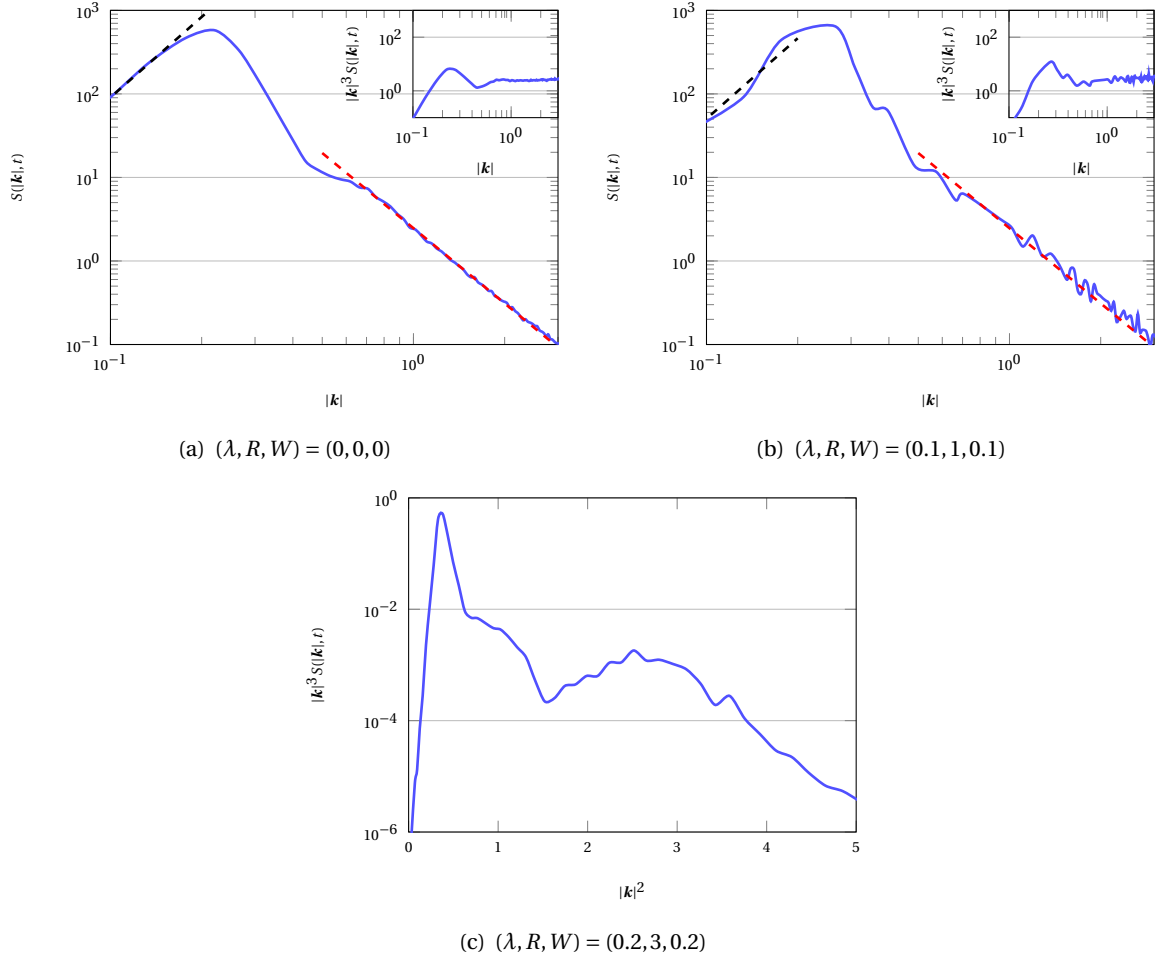


FIGURE 3.8 – Lois asymptotiques pour le facteur de structure $S(|\mathbf{k}|, t)$ représenté en échelle log-log. Gauche : cas 1, $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$. Droite : $(\lambda, R, W) = (0.1, 1, 0.1)$. La loi de Porod pour $k > 1$ (---) et la pente empirique pour $k \ll 1$ (- - -) sont vérifiées hors irradiation et sous irradiation faible. En encart des deux figures : $|\mathbf{k}|^3 S(|\mathbf{k}|, t)$. En bas : cas 2, $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$, représentation de $|\mathbf{k}|^3 S(|\mathbf{k}|, t) = f(|\mathbf{k}|^2)$. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$. Moyenne sur 50 tirs.

| courbe | loi ($ \mathbf{k} \rightarrow \infty$) | paramètres d'ajustement |
|---------------------------------------|---|---|
| (a) $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ | $ \mathbf{k} ^\alpha$ | $\alpha = -2.92 \pm 0.03$ ($\rho = 0.9993$) |
| (b) $(\lambda, R, W) = (0.1, 1, 0.1)$ | $ \mathbf{k} ^\alpha$ | $\alpha = -2.74 \pm 0.07$ ($\rho = 0.9910$) |

TABLE 3.3 – Étude de la loi de Porod pour le facteur de structure hors et sous irradiation (correspondant à la figure 3.8), dans les cas $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$, et $(\lambda, R, W) = (0.1, 1, 0.1)$. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$. Moyenne sur 50 tirs.

Dans le cas 2 au contraire, la loi de Porod n'est plus vérifiée. Dans l'éventualité que l'irradiation n'entraîne une porosité des interfaces de domaines, potentiellement à l'origine du non respect de la loi de Porod, nous avons testé une dépendance de la forme $\exp(-\sigma^2|\mathbf{k}|^2)/|\mathbf{k}|^3$ pour les grandes longueurs d'ondes du facteur de structure figure 3.8(c), sans succès. Ainsi, ni l'adoucissement des parois, gommé par le traitement d'interface infiniment raide utilisé ici, ni une possible rugosité des parois, n'expliquent cette infraction à la loi de Porod. Une telle disparition des grandes longueurs d'ondes associées aux fluctuations spatiales de courte portée dans le cas 2, reste incomprise à ce stade de l'étude.

Une seconde caractéristique connue pour le facteur de structure hors irradiation, est l'observation pour des temps longs d'une courbe universelle associée à l'existence d'une loi d'échelle [77]. Celle-ci se traduit figure 3.9(a) par l'existence d'une seule courbe régulière, sur laquelle se superposent toutes les courbes obtenues à n'importe quel temps suffisamment grand, moyennant une simple homothétie :

$$k_m^d(t) \frac{S(|\mathbf{k}|, t)}{\|S(\cdot, t)\|_1} = F(|\mathbf{k}|/k_m). \quad (3.1.25)$$

Il suffit donc de connaître le facteur de structure à un temps donné et la loi d'évolution de $k_m(t)$, pour prévoir la forme du facteur de structure à n'importe quel autre temps long. Il est intéressant de constater que si la forme de cette courbe universelle est différente sous irradiation (cas 2 figure 3.9(b)), celle-ci existe toujours, et le système est toujours invariant par une loi d'échelle.

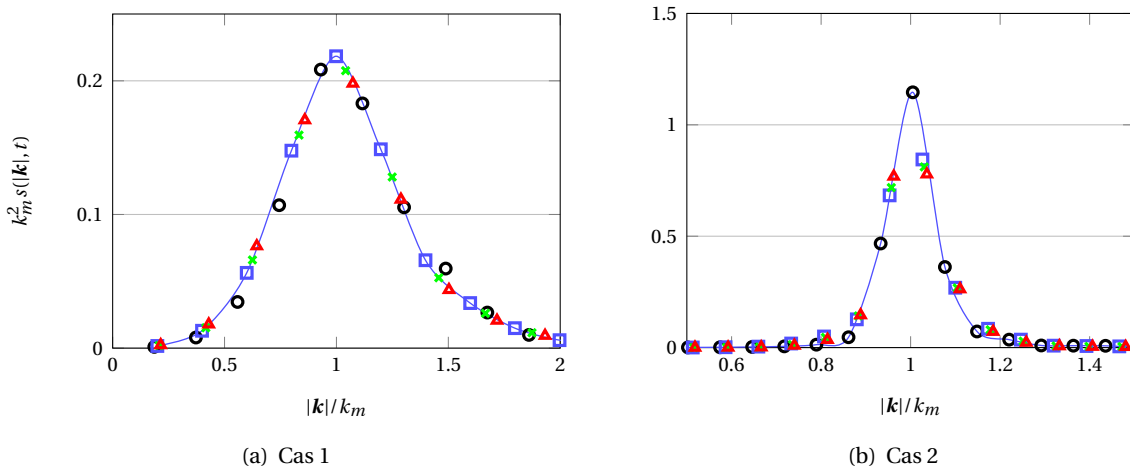


FIGURE 3.9 – Loi universelle vérifiée par le facteur de structure $k_m^2(t)S(|\mathbf{k}|, t)/\|S(\cdot, t)\|_1 = F(|\mathbf{k}|/k_m)$ dans les cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ et 2 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$ pour différents temps suffisamment longs pour atteindre l'état quasi-stationnaire : $t = 600$ (\circ), $t = 800$ (\square), $t = 900$ (\times), et $t = 1000$ (\triangle). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$. Moyenne sur 50 tirs.

3.2 Le schéma numérique probabiliste

L'existence d'une fonctionnelle de Lyapunov (voir 3.1.5) a permis le développement d'un schéma numérique déterministe dans le cadre des systèmes à gradient, pour simuler l'évolution du paramètre d'ordre. Pour décrire correctement la physique d'évolution des précipités sous irradiation, il est indispensable de réintroduire le bruit additif défini en 2.3.2, qui regroupe les impacts du bruit thermique et du bruit d'irradiation.

3.2.1 L'équation différentielle stochastique

Pour intégrer ce bruit au schéma déterministe 3.1.20 de manière à garantir la convergence, il est nécessaire d'adopter le formalisme des équations différentielles stochastiques [78]. Dans cette optique, l'approche spectrale permet de lever la corrélation spatiale entre les différentes composantes du bruit, due à la présence en espace réel d'un laplacien dans sa variance 2.3.2. Une telle corrélation n'est en effet pas compatible avec la bonne formulation des équations différentielles stochastiques [78]. En introduisant la transformée de Fourier $\hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t)$ de $\theta(\mathbf{x}, t)$, la variable aléatoire en espace de Fourier ($\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)$) devient solution pour chaque mode \mathbf{k} , de l'équation différentielle stochastique suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)}{dt} = a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)] + \hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t) \\ \langle \hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t) \rangle = 0 \\ \langle \hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t) \hat{\theta}_{\mathbf{k}'}(t') \rangle = -\epsilon |\mathbf{k}|^2 \delta(t - t') \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}'), \end{array} \right. \quad (3.2.1)$$

où nous avons réutilisé la notation $a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)] = -|\mathbf{k}|^2 \left((3\lambda^2 - 1)\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t) - 3\lambda\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)^{*2} + \hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)^{*3} + |\mathbf{k}|^2\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t) \right) - W(1 - \hat{p}_R(\mathbf{k}))\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)$ introduite en 3.1.20. De plus, le bruit $\theta(\mathbf{x}, t)$ étant supposé gaussien, sa transformée de Fourier $\hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t)$ est elle aussi gaussienne. À partir du bruit blanc $\hat{\zeta}_{\mathbf{k}}(t)$ (de moyenne nulle et de variance 1), associé au processus de Wiener $W_{\mathbf{k}}(t)$ par la relation suivante :

$$W_{\mathbf{k}}(t) \equiv \int_0^t \hat{\zeta}_{\mathbf{k}}(s) ds, \quad (3.2.2)$$

$\hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t)$ peut s'écrire :

$$\hat{\theta}_{\mathbf{k}}(t) = \sqrt{\epsilon} |\mathbf{k}| \hat{\zeta}_{\mathbf{k}}(t). \quad (3.2.3)$$

Le système d'équations 3.2.1 devient ainsi un système de N équations stochastiques indépendantes écrites sous forme d'Itô [79] :

$$d\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t) = a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)] dt + \sqrt{\epsilon} |\mathbf{k}| dW_{\mathbf{k}}(t) \quad (3.2.4)$$

La résolution de cette équation stochastique par un schéma d'Euler stochastique semble naturelle. Néanmoins, elle conduit à un ordre de convergence en temps de 1/2 [78]. Un tel schéma souffre de

plus d'une instabilité pour des amplitudes du bruit $\sqrt{\epsilon}$ élevées [45, 62, 80]. Cette instabilité le rend inadapté à notre étude, car la composante d'irradiation du bruit peut être d'amplitude beaucoup plus importante à basse température que la composante diffusive pour laquelle ces schémas ont originellement été pensés (voir paragraphe 4.4.3 du chapitre 4). Pour pallier cette limitation, nous avons introduit le changement de variable de Lamperti [81], qui réutilise le découpage 3.1.15 de $a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)]$ en un terme contractant $\rho(\mathbf{k})\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)$ où $\rho(\mathbf{k}) \equiv -A_c|\mathbf{k}|^2 - |\mathbf{k}|^4 - W(1 - \hat{p}_R(\mathbf{k}))$, et un terme expansif $a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)] - \rho(\mathbf{k})\hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t)$, de manière à définir la variable suivante :

$$\hat{y}_{\mathbf{k}}(t) = \hat{\phi}_{\mathbf{k}}(t) \exp[-\rho(\mathbf{k})t]. \quad (3.2.5)$$

Le schéma est alors obtenu en utilisant un schéma d'Euler pour l'équation d'évolution de cette variable intermédiaire :

$$\hat{\phi}_{\mathbf{k}}^{n+1} = \left(\hat{\phi}_{\mathbf{k}}^n + \Delta t \{a_{\mathbf{k}}[\hat{\phi}_{\mathbf{k}}^n] - \rho(\mathbf{k})\hat{\phi}_{\mathbf{k}}^n\} + \sqrt{\epsilon}|\mathbf{k}| \sqrt{\frac{1 - e^{-2\rho(\mathbf{k})\Delta t}}{2\rho(\mathbf{k})\Delta t}} \hat{\zeta}_{\mathbf{k}}^n \right) e^{\rho(\mathbf{k})\Delta t}, \quad (3.2.6)$$

où $\sqrt{\Delta t}\hat{\zeta}_{\mathbf{k}}^n = (W_{\mathbf{k}}^{n+1} - W_{\mathbf{k}}^n)$ est une matrice de processus gaussiens discrets indépendants des réalisations précédentes [79]. Le facteur $e^{\rho(\mathbf{k})\Delta t} < 1$ joue ici un rôle de stabilisation équivalent à celui du terme implicite du schéma déterministe 3.1.20. Le schéma stochastique pour l'équation de Cahn-Hilliard-Cook modifiée est donc obtenu directement à partir du schéma déterministe moyennant l'ajout du terme aléatoire $\sqrt{\epsilon}|\mathbf{k}| \sqrt{(1 - \exp[-2\rho(\mathbf{k})\Delta t]) / (2\rho(\mathbf{k})\Delta t)} \hat{\zeta}_{\mathbf{k}}^n$ dans la partie explicite du schéma, et l'écriture sous forme d'exponentielle du facteur d'amplification associé au terme contractant.

3.2.2 Impact du bruit sur la microstructure

Ordre et stabilité du schéma stochastique

Ce schéma est bien d'ordre 1 en temps, comme le montre l'évolution de l'erreur de convergence forte $\langle e_N^{\Delta t} \rangle$ en fonction de Δt , représentée figure 3.10. La figure souligne aussi la meilleure précision générale du schéma par rapport au schéma d'Euler [78] en présence d'un bruit non nul. Enfin, le schéma d'Euler est systématiquement divergent pour $\Delta t > 10^{-4}$, tandis que le schéma développé ne l'est qu'au dessus de $\Delta t = 10^{-2}$. Cependant, même pour ce schéma, l'erreur moyenne pour un pas de temps fixé reste plus importante dans le cas stochastique ($\epsilon > 0$) que dans le cas déterministe ($\epsilon = 0$). En particulier, pour garantir la même précision que le schéma déterministe pour le pas de temps adopté ($\Delta t = 0.05$), il est nécessaire de choisir $\Delta t = 10^{-3}$. Toutes les simulations tenant compte du bruit seront donc réalisées avec le pas de temps $\Delta t = 10^{-3}$, et le même pas d'espace que le schéma déterministe ($\Delta x = 0.5$).

Comme nous le montrons figure 3.11, ce schéma vérifie ensuite numériquement une propriété de stabilité comparable à la propriété de Lyapunov du schéma déterministe, permettant de s'assurer que les solutions numériques convergent vers les états stationnaires réels.

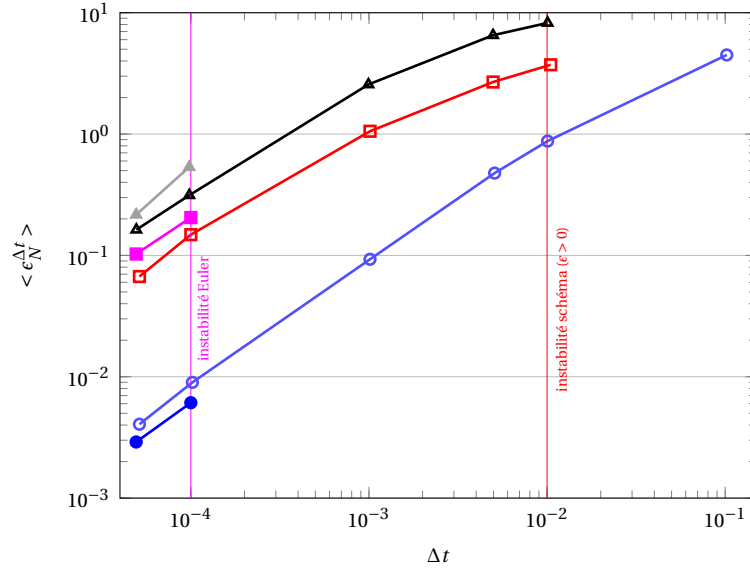


FIGURE 3.10 – Ordre de convergence forte en temps pour le schéma stochastique développé (marques vides), et le schéma d'Euler stochastique (marques pleines), issu de l'étude de l'erreur de convergence $\langle \epsilon_N^{\Delta t} \rangle$, pour $\epsilon = 0$ (cercles), $\epsilon = 0.1$ (carrés) et $\epsilon = 0.5$ (triangles). Calculs effectués avec $\Delta x = 0.5$, à $t = 100$ et pour la même condition initiale homogène telle que $\bar{\phi} = 0$. Solution de référence : $\Delta t = 10^{-5}$. Le schéma développé est d'ordre 1, et plus précis et plus stable que le schéma d'Euler.

Si la fonctionnelle \mathcal{L}^ϵ , toujours définie selon la formule 3.1.5 comme dans le cas déterministe mais pour une solution stochastique ($\epsilon \neq 0$), n'est plus strictement décroissante, la moyenne des fonctionnelles $\langle \mathcal{L}^\epsilon \rangle$ l'est, à condition d'effectuer un nombre important de tirs (250 tirs pour la figure 3.11(a)), de manière à gommer l'impact des fluctuations sur la monotonie. Il apparaît de plus que les courbes associées à la fonctionnelle de Lyapunov de chaque configuration demeurent proches de la courbe moyennée, ce qui rend pertinente l'utilisation de cette moyenne pour décrire le système bruité, au sens où l'information portée par la moyenne est proche de celle de la solution issue d'une condition initiale donnée. Cette proximité à la moyenne est liée d'une part à la convergence du système stochastique vers le système déterministe lorsque l'amplitude du bruit tend vers 0, et d'autre part à la convergence forte des solutions stochastiques numériques. La proximité du comportement de $\langle \mathcal{L}^\epsilon \rangle$ en présence de bruit avec celui de \mathcal{L} dans le cas déterministe, nous permet d'utiliser le comportement asymptotique de $\langle \mathcal{L}^\epsilon \rangle$ comme critère de temps longs associé à un état quasi stationnaire, de manière analogue au cas déterministe. Il convient de faire une remarque quant à la présence d'un pallier pour $\langle \mathcal{L}^\epsilon \rangle$ dans le cas $\epsilon = 0$ entre $t = 100$ et $t = 200$ environ. Celui-ci correspond à l'atteinte de l'état quasi-stationnaire propre à l'attracteur global contenant tous les états d'équilibre du système pour $t \simeq 100$, puis au passage brutal d'un état d'équilibre à un autre par disparition d'un domaine spatial à $t \simeq 200$.

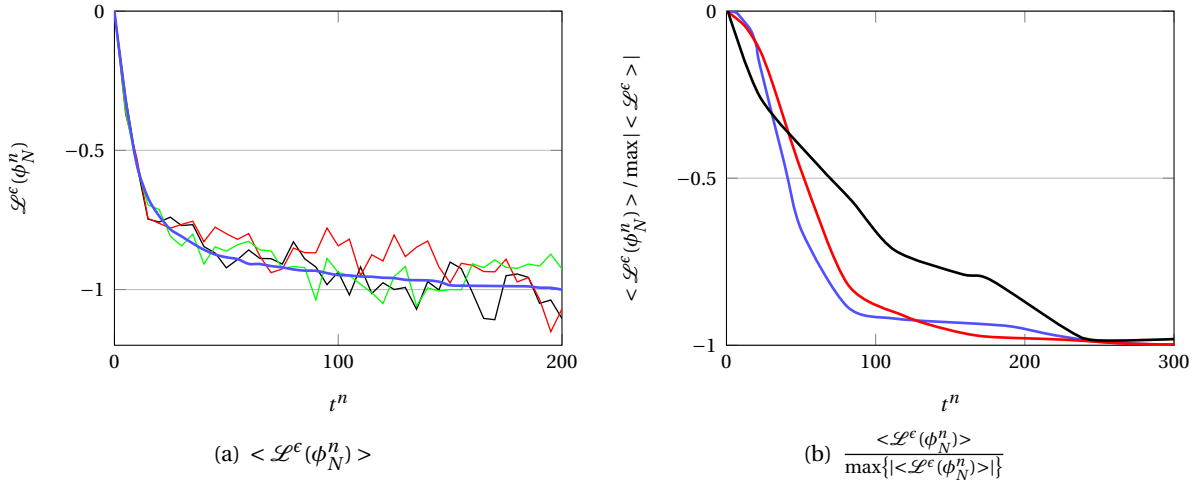


FIGURE 3.11 – À gauche : fonctionnelles de Lyapunov stochastiques $\mathcal{L}^\epsilon(\phi_N^n)$ associées à différentes solutions et moyenne $\langle \mathcal{L}^\epsilon(\phi_N^n) \rangle$ sur $N_{\text{tir}} = 250$ tirs (—), pour $\epsilon = 1$. À droite : fonctionnelles de Lyapunov stochastiques moyennes normalisées $\langle \mathcal{L}^\epsilon(\phi_N^n) \rangle / \max\{|\langle \mathcal{L}^\epsilon(\phi_N^n) \rangle|\}$, pour $\epsilon = 0$ (—), $\epsilon = 0.1$ (—) et $\epsilon = 0.5$ (—). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$, dans le cas 2 : $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$. $\bar{\phi} = 0$ dans les deux cas.

Impact du bruit sur les solutions

En plus d'affecter la cinétique de la microstructure, le bruit impacte la nature des états stationnaires, comme le suggère la solution numérique (ϕ_k^n) représentée figure 3.12 (cas 2). En effet, la microstructure se traduit qualitativement au niveau de la solution (ϕ_k^n) , par l'existence de motifs pour les domaines de prédominance d'une espèce par rapport à l'autre. Dans le cas d'étude 2, en l'absence de bruit (figure 3.12(a)), ces domaines sont des « nodules », c'est-à-dire des disques (ou plutôt des sphères) de rayon variable, aux contours nets. La microstructure est clairement identifiable. Quand l'intensité du bruit augmente, les contours deviennent plus flous, jusqu'à ce que la microstructure soit fortement dégradée comme c'est le cas pour $\epsilon = 0.5$ (figure 3.12(c)).

La coupe transversale des solutions dans les cas $\epsilon = 0$ (figure 3.12(a)) et $\epsilon = 0.5$ (figure 3.12(b)), présentée figure 3.13, montre que le floutage de la microstructure coïncide avec une diminution de la valeur du paramètre d'ordre au cœur des domaines, et une augmentation de l'épaisseur moyenne des parois d'interphase [62]. Ceci s'explique par le phénomène de diffusion volumique qui tend à homogénéiser le système. Ces deux observations restent valables hors irradiation (cas 1).

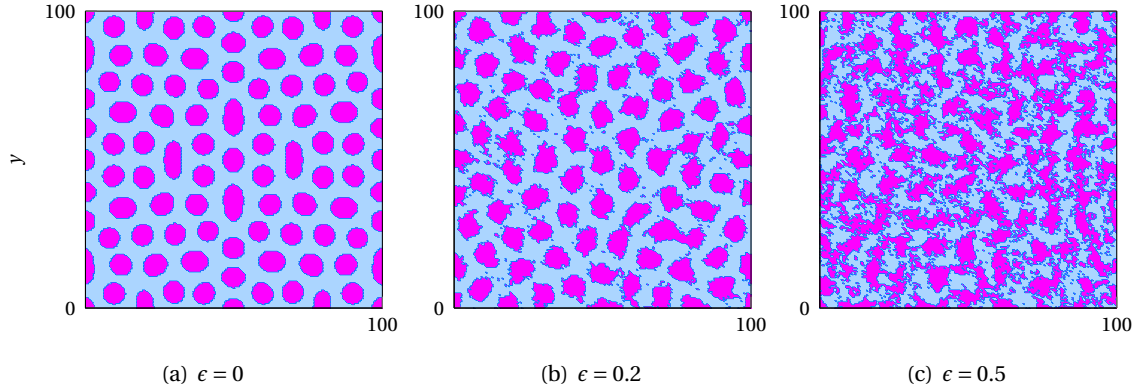


FIGURE 3.12 – Solutions (ϕ_k^n) pour des intensités du bruit croissantes. De gauche à droite : $\epsilon = 0$, $\epsilon = 0.2$ et $\epsilon = 0.5$. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$ pour un temps final $t = 1000$. Solutions issues de la même condition initiale homogène telle que $\bar{\phi} = 0$.

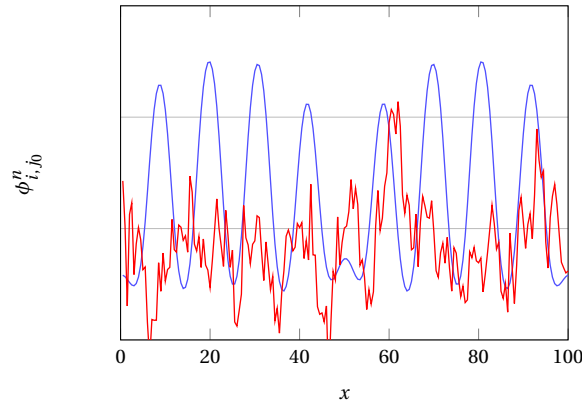


FIGURE 3.13 – Diminution de l'amplitude des solutions due au bruit : coupe des solutions (ϕ_k^n) (associées à la figure 3.12) pour $\epsilon = 0$ (—) et $\epsilon = 0.5$ (—). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$ pour un temps final $t = 1000$, pour la même condition initiale homogène telle que $\bar{\phi} = 0$.

Effet du bruit sur le facteur de structure et la taille des domaines

Le facteur de structure constitue l'information principale dont nous disposons pour décrire quantitativement la microstructure à un instant donné. Son étude en présence de bruit confirme les observations précédentes. La figure 3.14 présente la loi universelle vérifiée par le facteur de structure en temps long dans le cas ② pour $\epsilon = 0.5$.

Il apparaît cependant que si l'existence d'une loi d'échelle n'est pas remise en cause par le bruit, la nature de la loi est elle sensiblement différente selon l'intensité du bruit, comme la forme de la courbe varie avec ϵ figure 3.15. Plus le bruit est intense, plus la courbe est écrasée : le facteur de structure est de moins en moins piqué, et son maximum est de moins en moins élevé. Un tel effet du bruit s'interprète par la multiplication des échelles spatiales présentes dans le système, et la disparition

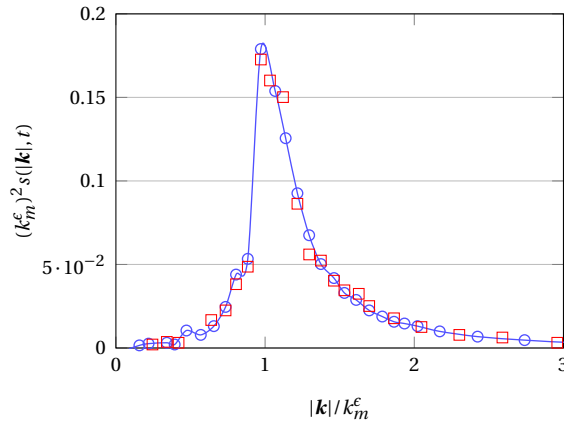


FIGURE 3.14 – Loi universelle vérifiée par le facteur de structure $(k_m^\epsilon)^2(t)S(|\mathbf{k}|, t) / \|S(\cdot, t)\|_1 = F(|\mathbf{k}|/k_m^\epsilon)$ pour $\epsilon = 0.5$, à deux temps différents sous irradiation (cas 2). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$. Résultats moyennés sur 50 tirs (conditions initiales homogènes telle que $\bar{\phi} = 0$).

de la microstructure, en accord avec les observations de la figure 3.12. Cet effet est particulièrement marqué sous irradiation (figure 3.15(b)), moins hors irradiation (figure 3.15(a)).

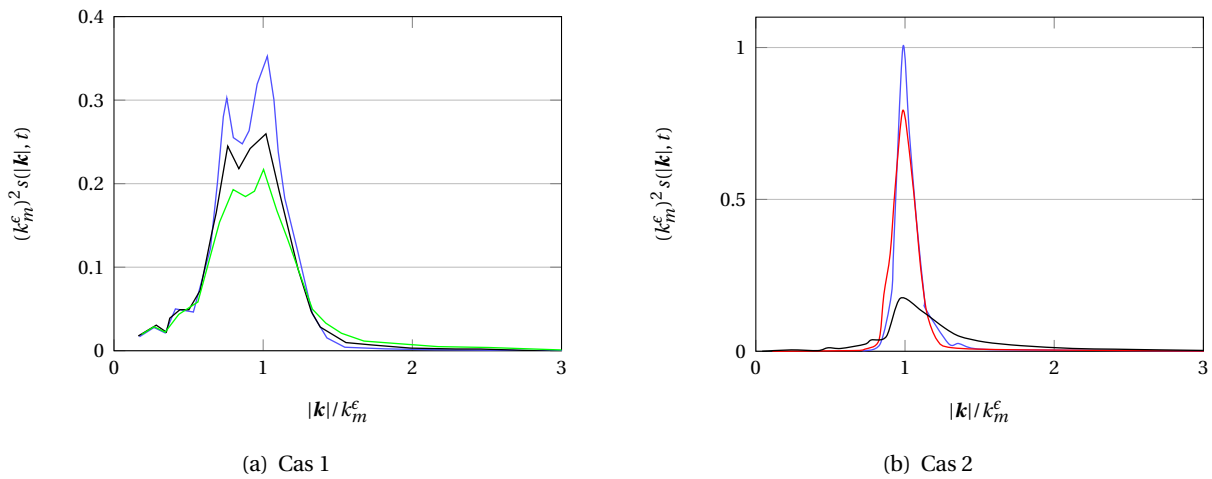


FIGURE 3.15 – Lois universelles vérifiées par le facteur de structure $(k_m^\epsilon)^2(t)S(|\mathbf{k}|, t) / \|S(\cdot, t)\|_1 = F(|\mathbf{k}|/k_m^\epsilon)$ pour $\epsilon = 0$ (—), $\epsilon = 0.1$ (—), $\epsilon = 0.5$ (—) et $\epsilon = 1$ (—). À gauche : cas 1 $(\lambda, R, W) = (0, 0, 0)$, à droite : cas 2 $(\lambda, R, W) = (0.2, 3, 0.2)$. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$. Moyenne sur 50 tirs (conditions initiales homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$).

Hors irradiation, le grossissement des domaines jusqu'à l'échelle macroscopique se traduit par $\lim_{t \rightarrow \infty} k_m(t) \equiv k_\infty = 0$, et ce indépendamment du bruit. En revanche, dans le cas 2, la séparation du système est bloquée dans un état d'échelle spatiale caractéristique $k_\infty \neq 0$. Nous avons donc tracé figure 3.16 les valeurs limites $k_\infty(\epsilon)$ en fonction de ϵ , dans le cas 2. Si $k_\infty(\epsilon)$ varie peu avec ϵ pour $\epsilon \leq 0.2$, ce paramètre connaît une très forte croissance lorsque ϵ est modulé de 0.2 à 1, puis s'approche lentement d'une valeur asymptotique de l'ordre de 50 % supérieure à la valeur obtenue

pour $\epsilon = 0$. Ainsi, pour de fortes valeurs de ϵ associées en particulier à des températures élevées ou à une irradiation intense à basse température, la taille moyenne des domaines de prédominance des espèces est fortement dépendante de l'amplitude des fluctuations. Plus les fluctuations sont importantes, plus les précipités sont petits en moyenne. Ceci s'interprète par l'idée que les précipités sont désagregés en de multiples agrégats, en accord avec l'observation de la figure 3.12.

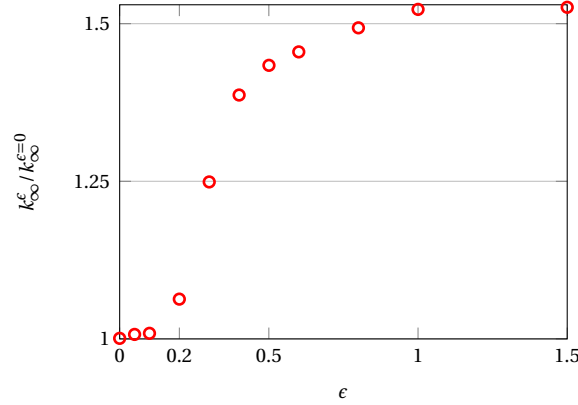


FIGURE 3.16 – Évolution de k_{∞}^{ϵ} pour ϵ variant de 0 à 1.5, sous irradiation. Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$ pour un temps final $t = 5000$. Moyenne sur 50 tirs. La condition initiale aléatoire est homogène telle que $\bar{\phi} = 0$.

3.2.3 Étude du vieillissement

Hors irradiation, lors du processus de démixtion, le système n'atteint jamais un état d'équilibre, contrairement au système irradié qui se fige dans un état stationnaire. Cette différence s'interprète en terme de vieillissement. Lors de la décomposition spinodale de l'alliage AB, il existe deux temps caractéristiques, l'un associé à la mise à l'équilibre des atomes composant les agrégats de A dans la matrice de B par exemple, et l'autre au grossissement de ces agrégats. Hors irradiation, le premier temps caractéristique contrôlé par la mobilité est de l'ordre de 10^{-6} secondes pour le système AgCu. Une fois ce temps atteint, les atomes A sont à l'équilibre dans leur agrégat, mais les parois d'interphase entre domaines continuent de se déplacer, tandis que le système évolue très lentement vers la séparation totale. C'est ce que nous avons déjà évoqué sous le nom de grossissement. Il est donc nécessaire pour étudier l'évolution d'un tel système de considérer non seulement le temps écoulé depuis le début de l'évolution du matériau (par exemple la trempe de l'alliage sous forme de solution solide) noté t , mais aussi de garder en mémoire le temps intermédiaire t_w , entre la trempe et le début de l'observation du matériau, c'est-à-dire « l'âge » du matériau. Pour quantifier ce vieillissement, nous définissons la fonction de corrélation à deux temps :

$$G(t, t_w) = \langle \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}, t_w) \rangle - \langle \phi(\mathbf{x}, t) \rangle \langle \phi(\mathbf{x}, t_w) \rangle, \quad (3.2.7)$$

calculée à l'équilibre, c'est-à-dire sans perturbation extérieure se couplant avec ϕ . Cette fonction permet de mesurer la dépendance de l'état du système vis à vis des conditions initiales. En soumettant le système à une perturbation engendrée par un champ extérieur $h(\mathbf{x}, t)$, à partir du temps t_w (soit $h = 0$ pour $t < t_w$), il est possible de définir la susceptibilité $\chi(t, t_w)$, et la fonction réponse $R(t, t_w)$ du système par :

$$\chi(t, t_w) = \frac{\delta \langle \phi_h(\mathbf{x}, t) \rangle}{\delta h(\mathbf{x}, t_w)} \quad \& \quad R(t, t_w) = \int_{t_w}^t \chi(t, s) ds, \quad t \geq t_w, \quad (3.2.8)$$

où ϕ_h désigne la valeur de ϕ obtenue en présence de la perturbation extérieure h . L'introduction de ce couplage se traduit par l'ajout du terme $-\int_{\Omega} h(\mathbf{x}, t) \phi_h(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}$ dans l'expression de l'énergie libre F . Pour respecter la causalité, $\chi(t, t_w) = 0$ pour $t < t_w$. En définissant le temps τ de mise à l'équilibre des atomes dans les agrégats, et t_{eq} le temps de mise à l'équilibre du système ($t_{eq} = \infty$ pour la démixtion), il est évident que $\tau \ll t_w < t \ll t_{eq}$. Pour un système à l'équilibre, $\chi(t, t_w) = \chi(t - t_w, 0) \equiv \chi(t - t_w)$ comme celui-ci n'évolue plus. De la même manière, $G(\mathbf{x}, t, t_w) = G(\mathbf{x}, t - t_w)$ et donc $G(t, t_w) = G(t - t_w)$. La rupture de cette invariance par translation temporelle fournit une première preuve du vieillissement. La figure 3.17(a) montre à ce titre que les courbes de $G(t, t_w) = f(t - t_w)$ pour différents âges t_w ne se superposent pas : le système hors irradiation (cas ①) vieillit. Les courbes présentent néanmoins des formes proches, et la seule différence qui les distingue est le temps nécessaire pour s'écarter du comportement d'équilibre. Il est donc naturel de scinder $G(t, t_w)$ en une partie stationnaire associée aux fluctuations intra-domaines, et une partie de vieillissement liée à la croissance des domaines :

$$G(t, t_w) = G_{stat}(t - t_w) + G_{vieil}(t, t_w) = G_{stat}(t - t_w) + G_{vieil}\left(\frac{f(t_w)}{f(t)}\right), \quad (3.2.9)$$

pour $t, t_w \gg \tau$. $G_{vieil}(t, t_w)$ suit vérifie loi d'échelle de la forme $G_{vieil}(t, t_w) = F(f(t_w)/f(t))$, où la fonction f est en général inconnue, mais liée à k_m dans notre cas. Le vieillissement résulte du mouvement des parois d'interphase, par opposition aux fluctuations d'équilibre au cœur des domaines, qui elles n'entraînent pas de mouvement d'ensemble de matière, et n'impactent pas la microstructure. Le théorème de fluctuation-dissipation (FDT) permet de relier près de l'équilibre la susceptibilité à la fonction de corrélation temporelle $G(t, t_w)$ de la manière suivante :

$$\chi(t, t_w) = -\frac{1}{k_B T} \frac{dG(t, t_w)}{d(t, t_w)} \text{ pour } t \geq t_w, \quad 0 \text{ sinon.} \quad (3.2.10)$$

Il est cependant plus aisé de travailler avec la fonction réponse qu'avec la susceptibilité, ce qui nous incite à réécrire le théorème de fluctuation-dissipation sous forme intégrée :

$$R(t, t_w) = \frac{1}{k_B T} [G(t, t) - G(t, t_w)]. \quad (3.2.11)$$

Tout écart à cette relation traduit le fait que le système a besoin de temps pour perdre la mémoire de sa configuration à l'instant t_w . Ainsi, deux mesures faites sur la même durée $t - t_w$, mais pour des t_w différents, fournissent des résultats différents.

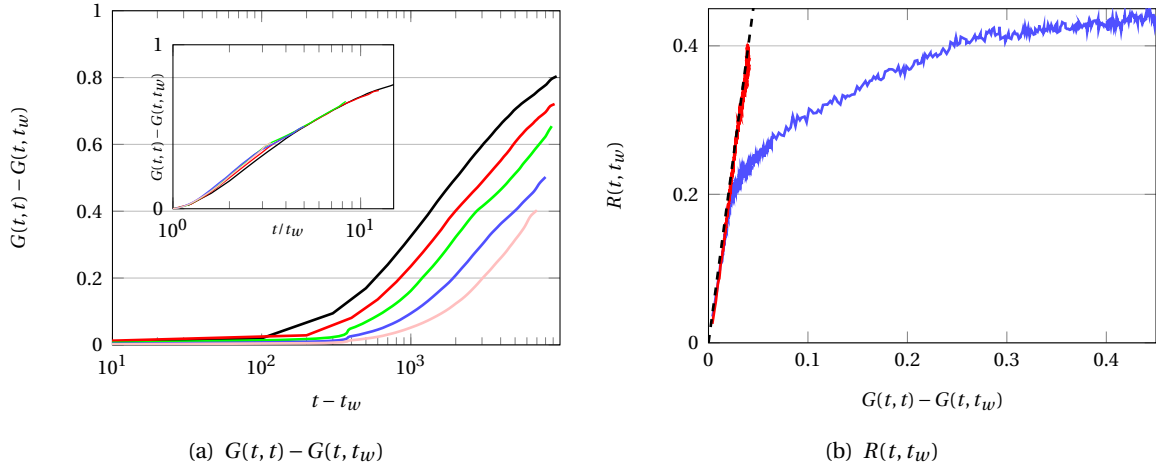


FIGURE 3.17 – À gauche : fonction de corrélation à deux temps $G(t, t_w)$ pour différents âges t_w hors irradiation. — : $t_w = 500$, — : $t_w = 800$, — : $t_w = 1200$, — : $t_w = 2000$, et — : $t_w = 3000$. En encart : loi d'échelle pour $G(t, t) - G(t, t_w) = f(t/t_w)$. À droite : fonction réponse $R(t, t_w)$ en fonction de $G(t, t) - G(t, t_w)$ hors irradiation (cas 1, —) et sous irradiation soutenue (cas 2, —). Sous irradiation, le théorème de fluctuation-dissipation est rétabli et $R(t, t_w) = 2\epsilon[G(t, t) - G(t, t_w)]$, avec $\epsilon = 0.2$ (---). Simulations réalisées avec $\Delta x = 0.5$ et $\Delta t = 0.001$, $h_0 = 10^{-2}$, des conditions initiales aléatoires homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$, et un temps final $t = 5000$. Moyenne sur 20 tirs.

En introduisant un champ h qui se couple à ϕ , il est alors possible de calculer la susceptibilité du système $\frac{\delta \langle \phi_h(\mathbf{x}, t) \rangle}{\delta h(\mathbf{x}, t_w)}$ pour h faible. Il convient de noter que $\langle \phi_h(\mathbf{x}, t) \rangle$ correspond à la moyenne de ϕ_h modifié par la perturbation $h(\mathbf{x}, t)$. En supposant que le temps d'observation reste faible par rapport à t_w , il est possible d'exprimer $R(t, t_w)$ à partir de la variable centrée $A_h = \phi_h - \langle \phi_h \rangle$ [82] :

$$R(t, t_w) \simeq \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) A_h(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x}. \quad (3.2.12)$$

En effet, en partant de la définition 3.2.8 de $R(t, t_w)$, nous avons :

$$\begin{aligned} R(t + t_w, t_w) &= \int_{t_w}^{t+t_w} \frac{\langle \delta A_h(s + t_w, t_w) \rangle}{\delta h(s)} h(s) ds \\ &= \int_{t_w}^{t+t_w} \left\langle \frac{\delta [A_h(s + t_w, t_w) h(s)]}{\delta h(s)} \right\rangle ds - \int_{t_w}^{t+t_w} \langle \delta A_h(s + t_w, t_w) \rangle ds. \end{aligned} \quad (3.2.13)$$

Le second terme s'annule, comme $\langle A_h(t) \rangle = 0$, ce qui donne :

$$R(t + t_w, t_w) = \int_{h(t_w)}^{h(t+t_w)} \langle A_h(s + t_w, t_w) h(s) \rangle dh = \langle A_h(t + t_w, t_w) h(t_w) \rangle. \quad (3.2.14)$$

Pour $h(t_w)$ indépendant du temps, et aléatoirement distribué en espace, de moyenne nulle et de variance h_0^2 , nous obtenons bien :

$$R(t, t_w) \simeq \frac{1}{h_0^2 |\Omega|} \int_{\Omega} h(\mathbf{x}) \phi_h(\mathbf{x}, t + t_w) d\mathbf{x}. \quad (3.2.15)$$

Dans la suite de notre travail, $h(\mathbf{x})$ est définie comme une variable aléatoire gaussienne en espace, telle que $h_0^2 = 10^{-2}$ (et $\langle h \rangle = 0$). La violation du théorème de fluctuation-dissipation 3.2.10 associée à cet écart au comportement d'équilibre hors irradiation (cas ①), est mise en évidence par la figure 3.17(b) représentant l'évolution de $R(t, t_w)$ en fonction de $G(t, t) - G(t, t_w)$. Pour des valeurs de $G(t, t_w) \ll 1$, le théorème est vérifié, car le système n'a pas amorcé son vieillissement ($t - t_w \ll t_w$), et le régime est encore celui d'équilibre comme le prouve la susceptibilité proportionnelle à $G(t, t_w)$, de pente $2/\epsilon = 1/(k_B T)$, $\epsilon = 0.2$. En revanche, pour des temps grands ($t - t_w \gg t_w$), la relation de proportionnalité est rompue, et le théorème n'est plus vérifié. Dans le cas du système irradié (cas ②), la relation de proportionnalité n'est jamais brisée et le théorème de fluctuation-dissipation s'applique, ce qui montre que le régime stationnaire est un état d'équilibre. En effet, comme k_{∞} n'évolue plus, G_{vieil} s'annule, et donc $G = G_{\text{stat}}$ qui est à l'équilibre pour les temps longs, assurant la restauration du théorème de fluctuation-dissipation.

3.3 L'approche autocohérente

Nous nous intéressons à la microstructure du système en temps long. Ceci nous invite à mener, en parallèle de l'approche en champ de phase numérique, une approche analytique mettant à profit ce cadre asymptotique pour effectuer certaines approximations. L'intérêt d'une approche analytique est d'une part de valider l'approche numérique, et d'autre part de permettre, dans le cadre d'application limité par ses hypothèses, d'obtenir sans effort des informations sur la microstructure. Les calculs sont détaillés en annexe B.

3.3.1 Calcul du facteur de structure

La non linéarité de l'équation rend difficile la recherche de solutions analytiques. En se basant sur l'approche des fonctions de corrélation développée par Bray [83], et utilisée par Glotzer pour étudier l'évolution des polymères [84], il est possible, à partir de l'équation non linéaire, d'établir une équation différentielle linéaire portant sur le facteur de structure. Dans cette étude, nous négligeons l'impact des fluctuations.

Principe et hypothèses de l'approche

La fonction de corrélation s'écrit $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) \equiv \langle \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}', t) \rangle - \langle \phi(\mathbf{x}, t) \rangle^2$, où $\langle \cdot \rangle$ désigne la moyenne sur l'ensemble des configurations initiales $\phi(\mathbf{x}, 0)$, et où $\langle \phi(\mathbf{x}, t) \rangle \equiv \bar{\phi}$ est la valeur moyenne du paramètre d'ordre, associée à une concentration moyenne \bar{c} , conservée au cours du temps par la

condition de flux nul aux bords à la valeur suivante : $\bar{\phi} = (\bar{c} - c_c)/\alpha$. En utilisant un critère d'ergodicité entre la moyenne statistique et la moyenne spatiale :

$$\langle \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}', t) \rangle \simeq \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}', t) d\mathbf{x}', \quad (3.3.1)$$

il est possible de supposer l'invariance par translation de $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t)$, c'est-à-dire que $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = G(\mathbf{x} - \mathbf{x}', t) = G(\mathbf{u}, t)$. Dans le chapitre 4, nous verrons qu'il est possible de négliger les différentes sources d'anisotropie du problème : l'anisotropie de κ pour les interfaces, l'anisotropie des effets mécaniques, et enfin l'anisotropie de la diffusion associée à la mobilité. La fonction de covariance $G(\mathbf{u}, t)$ ne dépend donc que du module $|\mathbf{u}|$ de \mathbf{u} : $G(\mathbf{u}, t) = G(|\mathbf{u}|, t)$. Le terme $\langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle = G(\mathbf{x}, \mathbf{x}, t) + \bar{\phi}^2$ devient alors clairement indépendant de l'espace : $\langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle = G(0, t) + \bar{\phi}^2$. Or, $G(0, t)$ s'interprète aussi comme la norme du facteur de structure. En effet, en utilisant la définition 2.1.24, $G(\mathbf{u}, t)$ est aussi la transformée de Fourier inverse du facteur de structure soit :

$$G(\mathbf{u}, t) \equiv \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{k} \Rightarrow G(0, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \quad (3.3.2)$$

En utilisant l'hypothèse selon laquelle pour des temps suffisamment longs, $\phi(\mathbf{x}, t)^2$ évolue très peu autour de $\langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle^2$, il est possible de réaliser l'approximation constante suivante : $\phi^2(\mathbf{x}, t) \simeq \langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle = G(0, t) + \bar{\phi}^2$ qui se traduit dans l'équation du problème par :

$$\begin{cases} \phi^2(\mathbf{x}, t) \simeq \langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle = G(0, t) + \bar{\phi}^2 \\ \phi^3(\mathbf{x}, t) = \phi^2(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}, t) \simeq \langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle \phi(\mathbf{x}, t) = (G(0, t) + \bar{\phi}^2) \phi(\mathbf{x}, t). \end{cases} \quad (3.3.3)$$

La valeur de $\langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle$ est alors imposée par l'intégrale 3.3.2 de $S(\mathbf{k}, t)$. Ce processus autocohérent fixe la valeur $\langle \phi^2(\mathbf{x}, t) \rangle$ au « meilleur paramètre de linéarisation » de l'équation qui se réécrit en effet avec 3.3.3 sous forme de l'équation linéaire suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 ([3\lambda^2 + G(0, t) - 1 + \bar{\phi}^2] \phi - \nabla^2 \phi) + W(p_R * \phi - \phi). \quad (3.3.4)$$

Le terme indépendant de l'espace $-3\lambda G(0, t)$, issu de l'approximation de $-3\lambda \phi^2$, a disparu à cause du laplacien. Cette équation linéarisée ne peut être résolue en l'état, car la quantité $G(0, t)$ est inconnue. En revanche, elle permet d'obtenir une équation sur le facteur de structure $S(\mathbf{k}, t) \equiv \langle \hat{\phi}(\mathbf{k}, t) \hat{\phi}^*(\mathbf{k}, t) \rangle$, en passant l'équation 3.3.4 dans le domaine de Fourier :

$$\begin{cases} \partial_t S(\mathbf{k}, t) = \left(-2\mathbf{k}^2 [\mathbf{k}^2 + 3\lambda^2 - 1 + G(0, t) + \bar{\phi}^2] - \frac{2WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + R^2 \mathbf{k}^2} \right) S(\mathbf{k}, t) \\ G(0, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \\ S(\mathbf{k}, 0) \text{ connu.} \end{cases} \quad (3.3.5)$$

2. Cette hypothèse utilise implicitement les propriétés de symétrie spatiale existant entre paires d'états finaux.

Nous avons utilisé la forme de Cauchy 2.2.5 (approchée en dimensions 2 et 3) de \hat{p}_R . Dans cette équation, comme dans tout le chapitre 3, nous utilisons la valeur réduite de R : $R \equiv \sqrt{\alpha_d} R$ ($\alpha_d = 1$ en dimension 1, et 3/2 en dimensions 2 et 3). En mettant à profit la symétrie sphérique de $S(\mathbf{k}, t) = S(k, t)$, où $k = |\mathbf{k}|$, il est possible d'écrire formellement la fonction $S(k, t)$:

$$\begin{cases} S(k, t) = S(k, 0) e^{-g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k,t)} \\ g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) = 2k^4 t + 2k^2 \left(\int_0^t (G(0, u) - [1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2]) du \right) + \frac{2WR^2 k^2 t}{1 + R^2 k^2}. \end{cases} \quad (3.3.6)$$

Résolution de l'équation autocohérente

Les simulations effectuées dans le paragraphe 3.1.4 ont montré que $S(k, t)$ était très piquée autour d'une valeur maximale k_m de k , ce qui nous suggère d'effectuer le développement de Taylor de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ en fonction de k , autour de k_m :

$$g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) = 2t \sum_{j=0}^4 \frac{b_j}{j!} (k - k_m)^j. \quad (3.3.7)$$

Pour déterminer l'ordre nécessaire dans le développement de Taylor, nous traçons $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k/k_m, t)$ figure 3.18, ainsi que son développement de Taylor autour de 1, tronqué successivement à l'ordre 2, 3 et 4. Les expressions analytiques de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}$ et de son développement de Taylor sont fournies en annexe B.1.26. L'erreur relative entre la courbe exacte et le développement de Taylor à l'ordre 4 est inférieure à 4% sur une plage raisonnable de k .

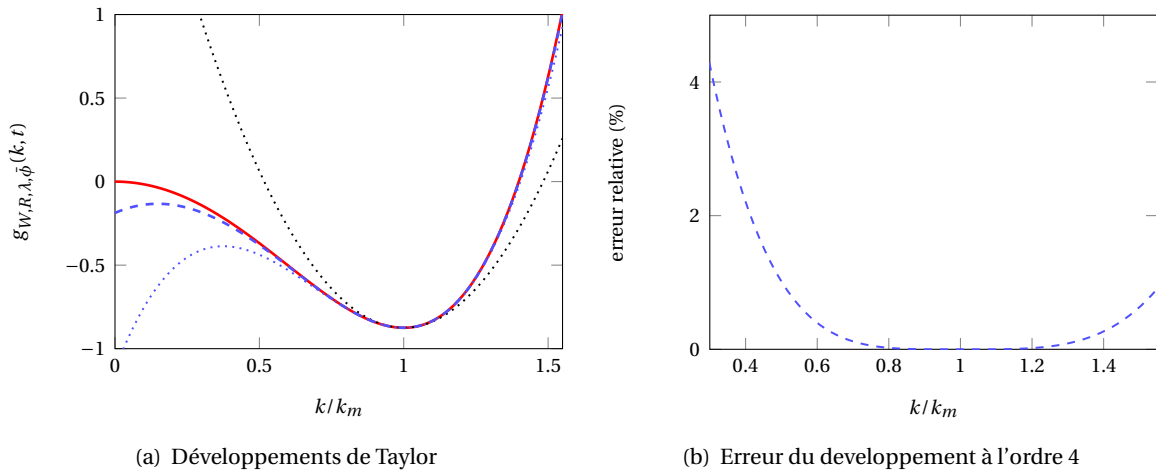


FIGURE 3.18 – À gauche : développements de Taylor de g (—), en fonction de k/k_m autour de 1 : ordre 2 (\cdots), ordre 3 (\cdots) et ordre 4 (---). Les courbes sont tracées pour $R = 1$, $W = 0.5$ et $t = 0.5$. À droite : erreur relative du développement limité d'ordre 4.

Nous utilisons donc l'ordre 4, ce qui impose la forme suivante de $S(k, t)$:

$$S(k, t) = S(k, 0) \exp(-2t [b_0 + b_2(k - k_m)^2 + b_3(k - k_m)^3 + b_4(k - k_m)^4]). \quad (3.3.8)$$

En explicitant les coefficients b_0 , b_2 , b_3 et b_4 (annexe B.1.26), le facteur de structure normalisé $s(k, t) \equiv \frac{S(k, t)}{\|S(k, t)\|_1}$ admet l'expression suivante :

$$\begin{aligned} k_m^d s(k, t) = & \left[\frac{S(k, 0)}{S(k_m, 0)} \right] \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} \sqrt{2tk_m^4 \left(1 - \frac{WR^4}{(1+\theta)^3}\right)} \times \exp \left[-2tk_m^4 \left\{ 1 + WR^4 \frac{10\theta - 5\theta^2 - 1}{(1+\theta)^5} \right\} \left(\left[\frac{k}{k_m} \right]^2 - 1 \right)^2 \right] \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 WR^4 \left(\frac{8\theta(3\theta - 5)}{(1+\theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^3 \right] \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 WR^4 \left(\frac{16\theta(\theta - 3)}{(1+\theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (3.3.9)$$

où nous avons noté $\theta = k_m^2 R^2$ et où, pour une condition initiale homogène, $S(k, 0) = S(k_m, 0)$. De cette manière, l'approche autocohérente fournit une expression analytique du facteur de structure, permettant de reconstruire la distribution moyenne des tailles des domaines autour de k_m , à n'importe quel temps t suffisamment long. Nous montrons par ailleurs en annexe (voir B.2), qu'un développement limité au plus bas ordre autour de $k/k_m = 1$, appliqué au terme en puissance dans 3.3.9, fournit une approximation satisfaisante de $k_m^d s(k, t)$ en temps long. Si l'asymétrie du potentiel est prise en compte dans l'équation autocohérente 3.3.5 comme l'atteste la présence de λ , elle est ici complètement absente du facteur de structure. Il en va de même pour $\bar{\phi}$. Ensuite, cette écriture montre clairement que la fonction $k_m^d s(k, t)$ est une fonction de k/k_m , et vérifie une loi d'échelle :

$$k_m^d s(k, t) = F(k/k_m, \theta). \quad (3.3.10)$$

Afin de valider une telle approche, nous avons tracé l'évolution de $k_m^d s(k, t)$ pour différentes valeurs de θ figure 3.19. Les facteurs de structure obtenus pour différents temps et θ à partir des simulations numériques se superposent, en accord avec la formule 3.3.10. Cette remarque justifie la validité de notre approche analytique.

Le pseudo-diagramme de phase

L'approximation autocohérente vérifiée par les simulations numériques dans le paragraphe précédent permet de calculer $S(k, t)$, mais se révèle incapable de remonter à $\phi(\mathbf{x}, t)$. Une telle approche ne peut donc pas rendre compte des limites de solubilité dans les précipités hors et sous irradiation, car cette information est portée par ϕ . Cependant, $S(k, t)$ décrit les échelles spatiales du problème, et permet donc de définir la microstructure induite par l'irradiation. En effet, une solution solide d'argent et de cuivre se caractérise par un facteur de structure proche d'un Dirac en $k \gg 1$. L'existence de précipités de taille définie génère en revanche un facteur de structure centré autour d'une

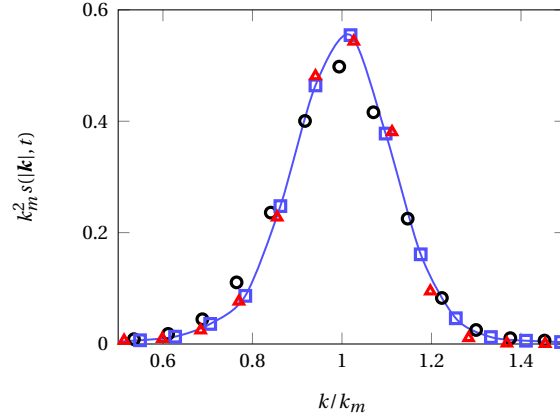


FIGURE 3.19 – Comparaison de $k_m^2(t)s(|\mathbf{k}|, t) = F(k/k_m)$, calculé à partir de nos simulations numériques et comparé à l'approche analytique (—), à différents temps finaux $t > 100$ et différents W tels que $tWR^4 = 1000$: $(R, W, t) = (2.5, 0.2, 128)$ (\circ), $(R, W, t) = (2, 0.3, 208)$ (\square) et $(R, W, t) = (1.5, 0.5, 395)$ (\triangle). Calculs effectués avec $\Delta x = 0.5$, $\Delta t = 0.05$ sur 50 tirs (conditions initiales homogènes telles que $\bar{\phi} = 0$).

valeur k_m non nulle. La distinction entre un phénomène de démixtion ou de création de nodules de taille finie s'opère dans l'approche autocohérente, en étudiant l'évolution de k_m en fonction du temps. Lorsque $k_m(t)$ tend vers 0, le système subit une démixtion associée à la séparation des espèces en deux phases d'extension macroscopique. Lorsqu'au contraire, k_m devient indépendant de t aux temps longs, nous obtenons des nodules d'extension finie. Nous nous sommes fondés sur cette idée pour établir un pseudo-diagramme de phase, reliant les paramètres d'irradiation réduits W et R , aux trois comportements possibles du système. L'existence d'une limite en temps long impose la relation suivante :

$$e^{-2tb_0} = \frac{k_m^{1-d}}{S(k_m, 0)} \Gamma(d/2) 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{2tb_2} P_{W,R}(k_m), \quad (3.3.11)$$

où $P_{W,R}(k_m)$ désigne l'approximation de $S(t)$ à $o(\frac{1}{t})$ près (voir l'annexe B.1.26) :

$$\begin{cases} b_0 = -k_m^4 + \frac{WR^4 k_m^4}{(1 + k_m^2 R^2)^2} \\ P_{W,R}(k_m) = 1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2 - 2k_m^2 - \frac{WR^2}{(1 + k_m^2 R^2)^2}. \end{cases} \quad (3.3.12)$$

Tout d'abord, l'existence d'une solution k_m à l'équation 3.3.11 impose d'une part à $P_{W,R}$ d'être toujours positif, comme le terme de gauche est une exponentielle, et d'autre part à b_0 d'être nul en temps long. En effet, lorsque la limite de b_0 est non nulle, en vertu de 3.3.12, la limite k_∞ de k_m est elle aussi différente de 0, et une simple étude d'équivalents montre qu'il est impossible d'obtenir une croissance ou une décroissance exponentielle dans le terme de droite de 3.3.11, comme c'est le cas dans le terme de gauche, lorsque $k_\infty > 0$. Ces deux conditions s'écrivent alors en fonction de $k_\infty \geq 0$:

$$\begin{cases} -k_\infty^4 \left(\frac{WR^4}{(1+k_\infty^2 R^2)^2} - 1 \right) = 0 \\ 1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2 - 2k_\infty^2 - \frac{WR^2}{(1+k_\infty^2 R^2)^2} \geq 0. \end{cases} \quad (3.3.13)$$

Lorsque ces deux conditions sont vérifiées, il existe une échelle spatiale k_∞ en temps long. Deux cas de figure se présentent alors. Soit $k_\infty > 0$, soit $k_\infty = 0$.

- ① Le cas $k_\infty > 0$ traduit l'existence d'une taille caractéristique finie des domaines, associée à la création de nodules. La nullité de b_0 dans 3.3.13 se réécrit alors $WR^4 = (1 + k_\infty^2 R^2)^2 \geq 1$, soit $W \geq 1/R^4$. De plus, comme dans ce cas $WR^4 = (1 + k_\infty^2 R^2)^2$, la seconde condition de 3.3.13 se réécrit $W \leq ([1 + (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2)R^2]/[2R^2])^2$. Il y a donc finalement création de nodules, pour les valeurs de W et R vérifiant :

$$\frac{1}{R^4} \leq W \leq \left(\frac{1 + (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2)R^2}{2R^2} \right)^2. \quad (3.3.14)$$

Ces deux inégalités ne peuvent être vérifiées simultanément que pour des valeurs de R supérieures à une valeur critique R_c , correspondant à l'intersection des courbes $W = 1/R^4$, et $W = ([1 + (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2)R^2]/[2R^2])^2$. Ceci fait apparaître le point critique (W_c, R_c) de cette phase, avec $R_c = 1/\sqrt{1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2}$, et $W_c = 1/R_c^4$.

- ② Le cas $k_\infty = 0$ correspond, lui, à des domaines dont la taille ne cesse de croître, associé au phénomène de démixtion. Dans ce cas, la première condition de 3.3.13 est vérifiée de manière triviale. La seconde condition se réécrit quant à elle simplement $W \leq (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2)/R^2$. Cependant, lorsque $R > R_c$, nous venons de montrer qu'il y avait création de nodules, dès lors que $W \geq 1/R^4$. La démixtion ne peut ainsi s'opérer dans ce cas, que pour $W \leq 1/R^4$. Or, pour $R \geq R_c$, cette condition est plus restrictive que le premier critère de démixtion $W \leq (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2)/R^2$. De manière simple, les valeurs de W et R associées à la démixtion vérifient ainsi :

$$\begin{cases} W \leq \frac{1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2}{R^2}, & R \leq R_c \\ W \leq \frac{1}{R^4}, & R > R_c. \end{cases} \quad (3.3.15)$$

- ③ Les valeurs de W et R qui ne satisfont ni 3.3.14, ni 3.3.15, sont simplement celles qui ne vérifient pas le critère 3.3.13 d'existence de solution k_∞ à l'équation autocohérente 3.3.12. Dans ce cas, $P_{W,R}(k_m)$ est identiquement nul, et $S(k, t)$ est aussi réduit à zéro. Il se forme alors une solution solide, au sein de laquelle il n'existe pas d'échelle spatiale définie pour la microstructure. Cela se traduit par ailleurs numériquement par la nullité des solutions ϕ dans ce domaine, associée à l'absence d'agrégats à l'échelle de la microstructure, en accord avec l'approche de Landau qui exige un paramètre d'ordre nul dans la phase haute température.

Nous présentons sur la figure 3.20 le diagramme de phase correspondant au système AgCu pour $\lambda = 0.25$ ³. Sur le même diagramme, nous avons fait apparaître les limites entre phases obtenues numériquement (cercles rouges). Les simulations ont été effectuées avec les pas de temps et d'espace définis dans le chapitre 3 en l'absence de bruit ($\Delta t = 0.05$ et $\Delta x = 0.5$). Le diagramme obtenu par la méthode autocohérente (courbe bleue), et le diagramme obtenu par les simulations numériques (triangles rouges) sont quasiment confondus, ce qui permet de valider l'approche analytique.

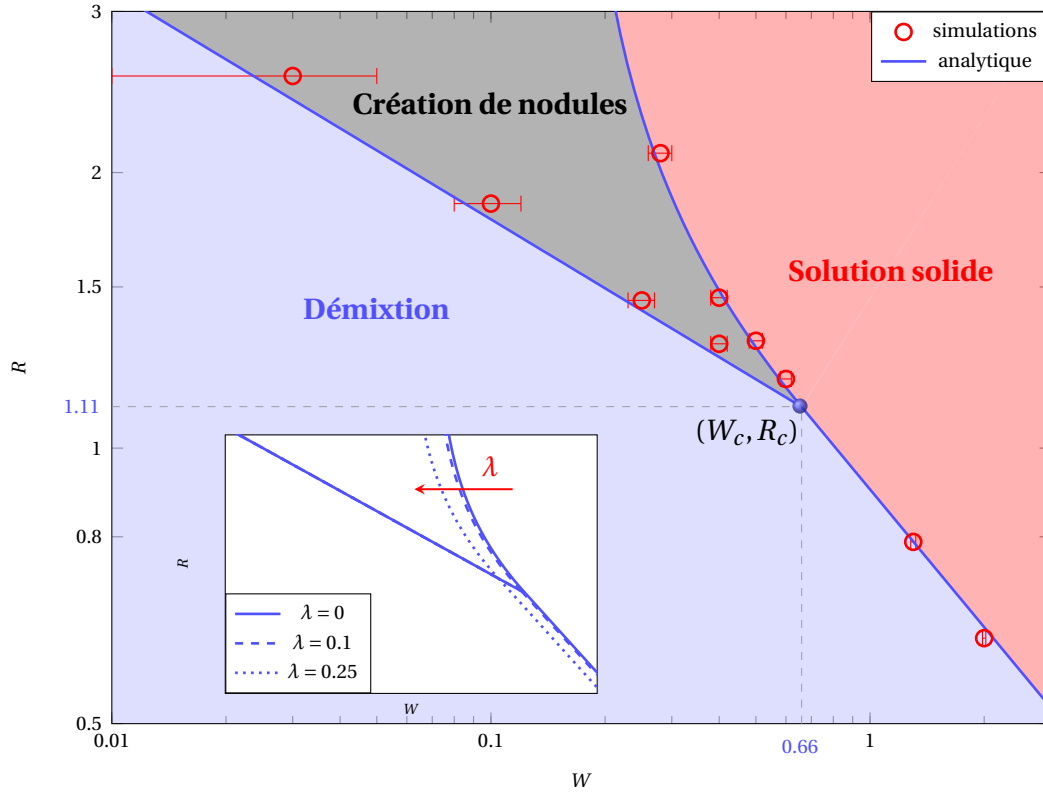


FIGURE 3.20 – Pseudo-diagramme de phase sous irradiation obtenu par une approche autocohérente (—) et validé par les simulations numériques (\circ), pour $\lambda = 0.25$ et $\bar{\phi} = 0$ (concentration critique). Simulations numériques effectuées avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, $t_f = 10^5$, moyenne sur 50 tirs. ($W_c = 0.66$, $R_c = 1.11$) : point limite de la phase de création de nodules. Zone bleue : démixtion, zone noire : création de nodules et zone rouge : formation d'une solution solide. En encart, évolution de la transition ordre-désordre avec λ .

Avant d'étudier chaque domaine en détail, il convient de faire plusieurs remarques quant aux paramètres W , R et λ . Tout d'abord, l'étude confirme qu'il est possible d'obtenir par l'intermédiaire du mélange balistique un état entièrement désordonné semblable à la phase haute température du matériau. Si la portée moyenne R des déplacements conditionne le flux minimum Φ nécessaire à l'obtention de la solution solide, il est virtuellement toujours possible d'atteindre cet état, ce qui

3. Ce choix n'est pas innocent : il correspond au cas AgCu à basse température

suggère que c'est l'intensité des fluctuations à courte portée induites par les échanges balistiques, traitées comme un terme de diffusion au sein du bruit total dans la chapitre 2, qui jouent un rôle majeur dans la formation d'une solution solide. Au contraire, la phase de création de nodules ne peut exister qu'au dessus d'une portée minimale des déplacements dans les cascades. Celui-ci semble donc être dû à une rupture de croissance des domaines détruits par l'irradiation plutôt que comme une nouvelle phase. Une telle rupture a déjà souvent été observée dans les systèmes hors équilibre [83, 84, 85]. Enfin, comme nous le mettons en évidence en traçant le pseudo-diagramme de phase pour $\lambda = 0$, $\lambda = 0.1$ et $\lambda = 0.25$ en encart de la figure 3.20, le facteur d'asymétrie λ abaisse la limite de formation d'une solution solide, et réduit en particulier la zone de formation de nodules. En revanche, λ n'intervient pas dans la transition démixtion-création de nodules. Les mêmes remarques s'appliquent à $\bar{\phi}$.

Évolution de $k_m(t)$ et de k_∞ avec W et R

L'approche autocohérente permet de relier k_∞ aux paramètres λ , W et R . Dans le domaine de démixtion, $k_\infty = 0$. Dans le cas de la création de nodules, le critère $b_0 = 0$ (voir 3.3.13) fournit l'expression suivante de l'échelle d'espace :

$$k_\infty^2 = \sqrt{W} - \frac{1}{R^2}. \quad (3.3.16)$$

Un point notable est l'absence de λ dans cette l'expression, ce qui n'est guère surprenant compte tenu de l'absence de ce paramètre d'asymétrie dans l'expression de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$. Nous vérifions numériquement cette relation pour $\lambda = 0$, $\lambda = 0.1$ et $\lambda = 0.25$ figure 3.21. Il apparaît que quelle que soit la valeur de λ , les valeurs numériques de k_∞^2 sont proches de la droite d'équation $y = x$ comme attendu par l'approche autocohérente. Le tableau 3.4 confirme cette observation en présentant les ajustements linéaires des valeurs numériques de k_∞^2 sur la droite $y = x$, pour chaque valeur de λ testée.

| λ | A | B | ρ |
|------------------|-------------------|-----------------|--------|
| $\lambda = 0$ | -0.01 ± 0.006 | 1.01 ± 0.03 | 0.983 |
| $\lambda = 0.1$ | -0.05 ± 0.01 | 1.33 ± 0.09 | 0.985 |
| $\lambda = 0.25$ | 0.04 ± 0.01 | 0.96 ± 0.07 | 0.95 |

TABLE 3.4 – Pentes A et ordonnées à l'origine B des ajustements de k_∞^2 par une fonction linéaires $y = Ax + B$ (associées à la figure 3.21), obtenus numériquement ($\bar{\phi} = 0$, avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 10000$ et moyennés sur 50 tirs). La loi $k_\infty^2 = \sqrt{W} - 1/R^2$ obtenue par l'approche autocohérente est valide.

La formule 3.3.16 est importante dans la mesure où elle permet d'établir un lien direct entre les deux paramètres réduits d'irradiation, et la taille caractéristique des agrégats. En particulier, pour une valeur de R fixée comme c'est le cas pour un type d'irradiation donné, il est possible de contrôler la

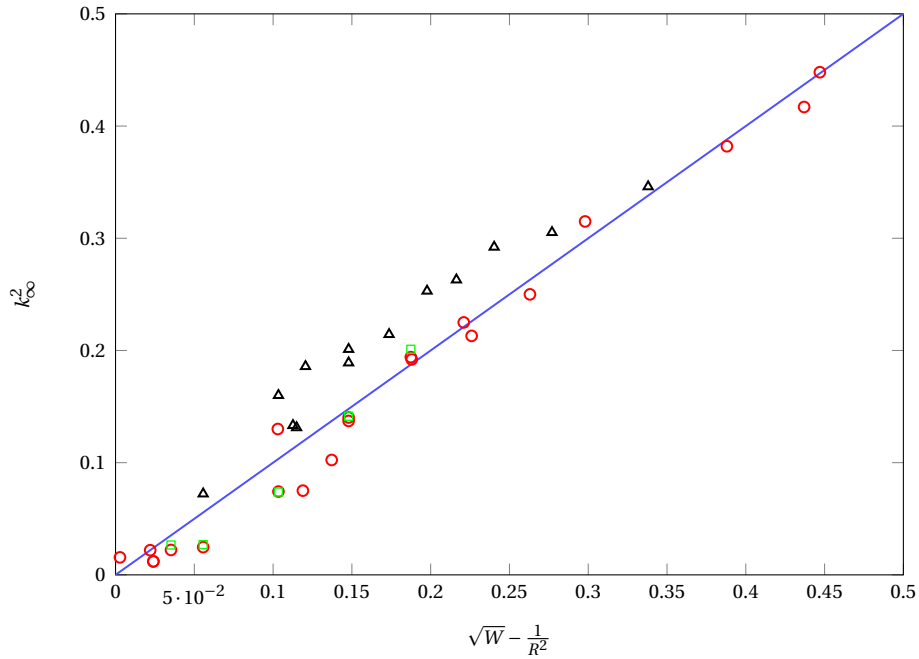


FIGURE 3.21 – Échelle spatiale en temps long k_∞^2 dans le domaine de création de nodules. Comparaison entre la loi obtenue dans l'approche autocohérente : $k_\infty^2 = \sqrt{W} - 1/R^2$ (—), et les simulations numériques pour $\lambda = 0$ (○), $\lambda = 0.1$ (□) et $\lambda = 0.25$ (△). Simulations effectuées pour $\bar{\phi} = 0$, avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 10000$, moyenne sur 50 tirs.

taille des agrégats par l'intermédiaire de W . Le comportement du système pour une faible intensité d'irradiation ($W \rightarrow 0$) s'approche de la maturation d'Ostwald, au sens où il aboutit à la séparation complète des espèces, phénomène associé à des domaines macroscopiques en temps long, déjà évoqué lors de l'établissement du diagramme. L'approche autocohérente fournit aussi la cinétique de grossissement en temps long. En effet, la relation 3.3.11 appliquée au domaine de démixtion fournit la relation suivante :

$$\exp[2tk_m^4] \sim A\sqrt{t}, \quad (3.3.17)$$

qui, par passage au logarithme, permet d'obtenir l'équivalent recherchée pour $k_m(t)$:

$$k_m(t) \sim \left(\frac{\ln(t)}{4t} \right)^{1/4} \propto t^{-z}, \quad \text{avec } z = \frac{1}{4}. \quad (3.3.18)$$

Une telle loi a déjà été observée par de nombreuses simulations numériques de décomposition spinodale. Nous la vérifions numériquement figure 3.22 pour $\lambda = 0.25$. La correspondance est quasiment parfaite.

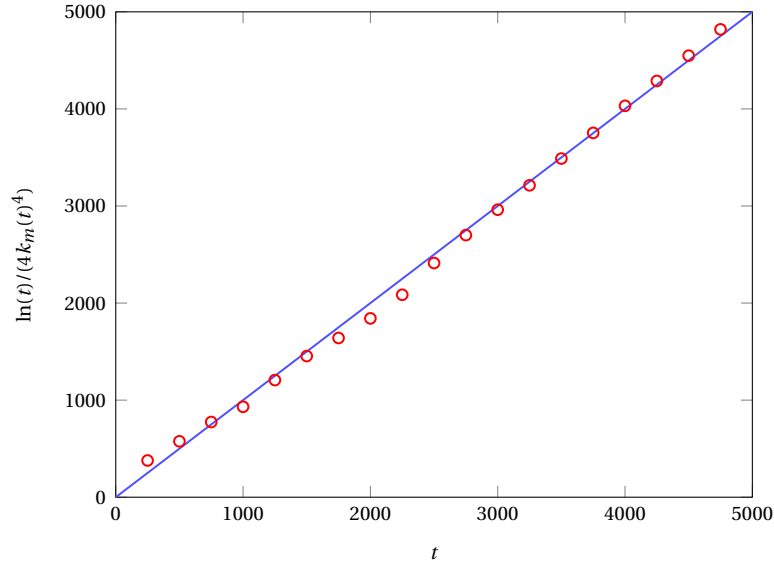


FIGURE 3.22 – Cinétique de grossissement obtenue par l'approche autocohérente : $k_m(t) \sim (\ln(t)/(4t))^{1/4}$ (—) et comparaison avec des simulations numériques (○), pour $\lambda = 0.25$, hors irradiation. Simulations numériques effectuées pour $\bar{\phi} = 0$, avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, pour $t_f = 5000$, moyenne sur 50 tirs. Corrélation entre les courbes numérique et analytique : $\rho = 0.9986$.

3.3.2 Limite de solubilité pour les précipités

La connaissance du facteur de structure ne permet pas de définir de manière univoque $\phi(\mathbf{x}, t)$. Il n'est donc *a priori* pas possible de déterminer les limites de solubilité du système en n'importe quel point du pseudo-diagramme de phase par l'approche autocohérente. Celle-ci oriente cependant l'étude numérique réalisée ci-dessous.

Étude numérique des limites de solubilité

Avant de se focaliser sur chaque domaine du pseudo-diagramme de phase, nous fournissons les limites de solubilité générales, issues de simulations numériques. La figure 3.23 présente $\phi_\alpha - \lambda$ et $\phi_\beta - \lambda$ pour une valeur fixée de R , choisie de manière à garantir la traversée du domaine de création de nodules ($R = 2$ ici), W variant de 0 à 0.4, correspondant à une valeur suffisante pour former une solution solide. Dans ce cas, les trois domaines (démixtion, création de nodules et formation d'une solution solide) se différencient clairement. Dans la zone de démixtion ($W < 0.063$ pour $R = 2$), les courbes de $\phi_\alpha - \lambda$ et $\phi_\beta - \lambda$ sont bien symétriques, tandis que la symétrie est brisée dans le domaine de création de nodules. Nous revenons sur ce point dans le paragraphe consacré à ce domaine. Il est intéressant de noter que les limites de solubilité sont continues, même à la transition de domaine.

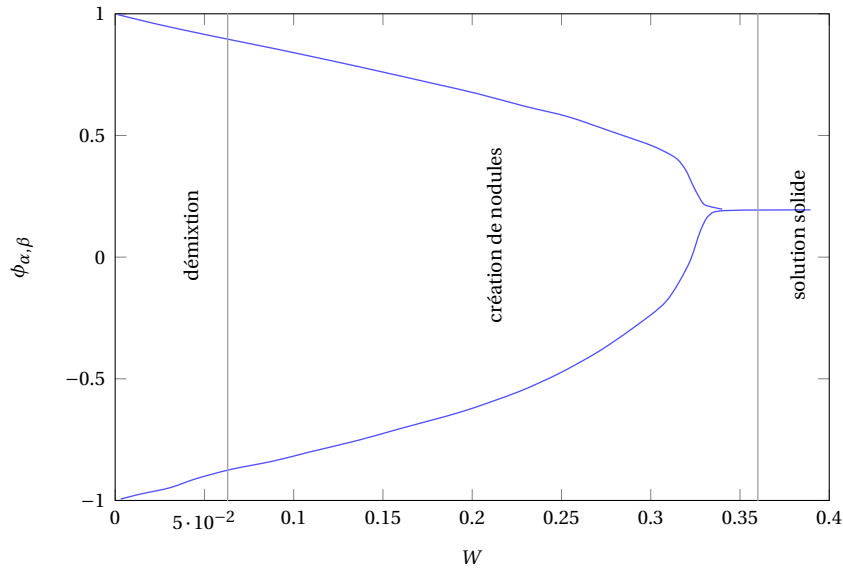


FIGURE 3.23 – Limites de solubilité ϕ_α et ϕ_β en fonction de W , obtenues par simulations numériques dans les trois domaines du pseudo-diagramme de phase, pour $R = 2$, $\lambda = 0$ et $\bar{\phi} = 0.2$. Simulations effectuées avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 10000$.

Domaine de démixtion

Dans le domaine de démixtion, les déplacements atomiques induits par la contribution balistique de l'irradiation sont trop petits pour geler la croissance des domaines. Il y a donc formation de phases d'extension macroscopique en temps long. Cette observation nous suggère de réécrire le terme balistique $W(\hat{p}_R(k) - 1)$ pour $k \rightarrow 0$, et donc pour $kR \ll 1$:

$$W(\hat{p}_R(\mathbf{k}) - 1) \simeq -|\mathbf{k}|^2 W R^2 \implies \partial_t \phi(\mathbf{x}, t) \simeq W R^2 \nabla^2 \phi, \quad (3.3.19)$$

où nous avons à nouveau utilisé le rayon réduit $R \equiv \sqrt{3/2}R$. Nous pouvons alors reformuler l'équation 3.1.1 sous forme purement diffusive :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 [(3\lambda^2 - 1 + W R^2)\phi - 3\lambda\phi^2 + \phi^3 - \nabla^2 \phi]. \quad (3.3.20)$$

En travaillant avec $\psi = \phi - \lambda$, les états stationnaires de cette équation sont donnés par les solutions de l'équation elliptique de Jacobi, déjà présentée dans le chapitre 2 :

$$\nabla^2 \psi + 2\alpha'^2 \psi - 2\psi^3 = 0, \quad \alpha' = \sqrt{1 - W R^2}. \quad (3.3.21)$$

Dans le domaine de démixtion, $W < 1/R^2$ et α' est donc toujours bien défini. En reprenant le raisonnement développé dans le paragraphe 2.1.3 du chapitre 1, les solutions de 3.3.20 s'écrivent :

$$\phi^{(p)}(x) = \lambda + \sqrt{1 - WR^2} \sqrt{\frac{2p^2}{1+p^2}} \operatorname{sn} \left[\frac{x}{\sqrt{1+p^2} l_0}, p \right], \quad p \in]0, 1]. \quad (3.3.22)$$

Enfin, nous verrons dans le chapitre 4, que le paramètre de forme p optimal dans cette étude est très proche de 1. Par conséquent, $\sqrt{\frac{2p^2}{1+p^2}} \operatorname{sn} \left[\frac{x}{\sqrt{1+p^2} l_0}, p \right]$ évolue entre 1 et -1 . Les limites de solubilité, définies par le maximum et le minimum de ϕ , sont donc données par :

$$\begin{cases} \text{précipité : } \lambda + \sqrt{1 - WR^2} \equiv \phi_\alpha^{\text{dem}} \\ \text{matrice : } \lambda - \sqrt{1 - WR^2} \equiv \phi_\beta^{\text{dem}}. \end{cases} \quad (3.3.23)$$

Cette relation est validée en traçant figure 3.24(a) la valeur maximale de $\phi(x, t)$ pour un temps suffisamment long, et deux valeurs de λ ($\lambda = 0$ et $\lambda = 0.25$), en faisant varier le couple (W, R) du domaine de démixtion au domaine de création de nodules. Il apparaît clairement que l'amplitude des solutions numériques suit exactement la loi attendue, sur l'intégralité du domaine de démixtion. En effet, l'évolution de $(\phi_\alpha - \lambda)^2 = (\phi_\beta - \lambda)^2$ avec $1 - WR^2$ suit bien une loi linéaire $y = Ax + B$, avec $A = 0.99 \pm 0.01$, $B = 0.03 \pm 0.01$ ($\rho = 0.9985$).

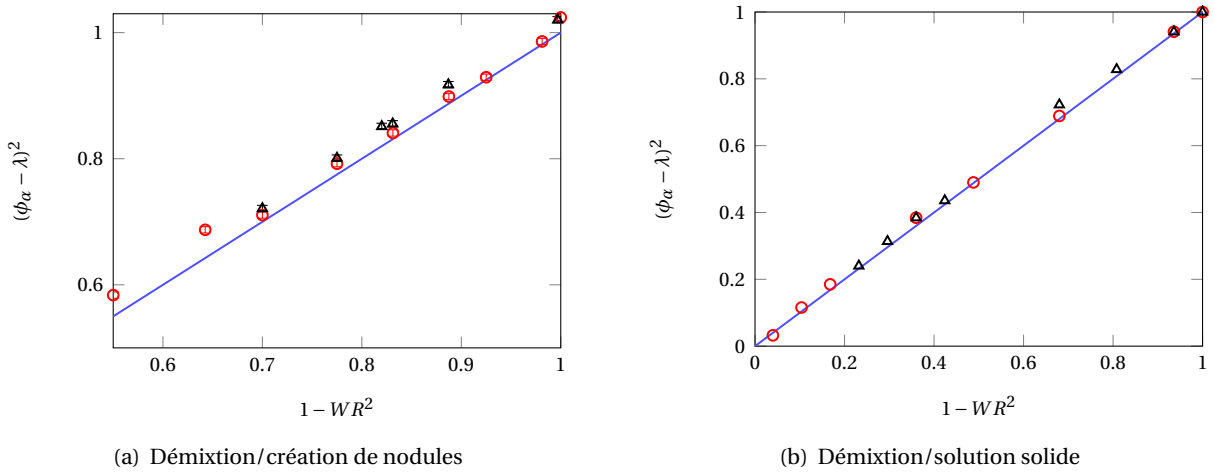


FIGURE 3.24 – Comparaison de $(\phi_\alpha - \lambda)^2 = f(1 - WR^2)$, dans le domaine de démixtion, calculée par l'approche perturbative 3.3.23 (—), et obtenue par simulations numériques ($\lambda = 0$: \circ , $\lambda = 0.25$: \triangle) avec $\bar{\phi} = 0$. À gauche : (W, R) près de limite démixtion-créeation de nodules. À droite : (W, R) près de limite démixtion-solution solide. Simulations effectuées avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 10000$ et moyennées sur 50 tirs. L'ajustement des données numériques par une fonction affine $y = Ax + B$ fournit $A = 0.99 \pm 0.01$, $B = 0.03 \pm 0.01$ ($\rho = 0.9985$) à gauche, et $A = 0.98 \pm 0.01$, $B = 0.03 \pm 0.01$ ($\rho = 0.9989$) à droite.

En parallèle, toujours pour $\lambda = 0$ et $\lambda = 0.25$, nous avons tracé $\phi(x, t)$ pour d'autres couples (W, R) choisis de manière à visualiser la transition entre domaine de démixtion et solution solide figure 3.24(b). Dans ce cas $A = 0.98 \pm 0.01$, $B = 0.03 \pm 0.01$ ($\rho = 0.9989$). La transition démixtion \rightarrow solution solide

n'est pas de même nature selon que $\lambda = 0$ ou $\lambda \neq 0$. En effet, pour $\lambda = 0$, le paramètre d'ordre réduit ϕ passe continûment du domaine de démixtion à la solution solide comme l'amplitude $\sqrt{1 - WR^2}$ n'est autre qu'une distance à la limite de phases. En revanche, pour $\lambda \neq 0$, la transition se produit à $W = (1 - 3\lambda^2)/R^2$ soit $\sqrt{1 - WR^2} = \sqrt{3}\lambda \neq 0$, pour une amplitude $\sqrt{1 - WR^2} + \lambda = (1 + \sqrt{3})\lambda$ non nulle de ϕ en accord avec une transition du premier ordre. Il convient de noter que $\bar{\phi}$ n'intervient pas dans les limites de solubilité au sein du domaine de démixtion. De ce point de vue, l'équation d'évolution du système est proche de la décomposition spinodale.

Domaine de création de nodules

Dans le domaine de création de nodules, l'approche diffusive appliquée au domaine de démixtion n'est évidemment plus valide. En effet, l'hypothèse centrale de cette approche, à savoir $k \rightarrow 0$, traduisait l'idée selon laquelle les domaines ne cessaient de croître. Or, le domaine de création de nodules est caractérisé par la croissance interrompue des domaines autour de la longueur caractéristique π/k_∞ , due à la présence de grands déplacements dans la cascade. Il n'est donc plus possible d'utiliser l'expression 3.3.19 pour le terme balistique, ni de décrire le profil de concentration par une fonction sinus de Jacobi.

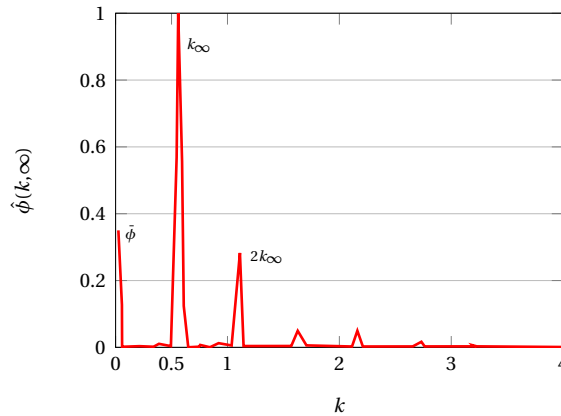


FIGURE 3.25 – Fonction $\hat{\phi}(\mathbf{k}, t \rightarrow \infty)$ (temps longs) dans le domaine de création de nodules : solution numérique dans le domaine de Fourier, pour $\lambda = 0$, $R = 2$, $W = 0.15$ et $\bar{\phi} = 0.2$. Simulation effectuée pour $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$ et un temps final $t = 10000$. Les harmoniques $2k_\infty$, $3k_\infty$ et $4k_\infty$ sont représentées.

De plus, si dans le domaine de création de nodules, le caractère piqué de la fonction $s(k, t)$ autour de k_∞ (voir 3.3.10) pouvait laisser supposer que ϕ se réduisait au seul mode k_∞ , soit $\phi(x) \simeq \lambda + A \cos(k_\infty x)$, l'observation de $\hat{\phi}(\mathbf{k}, t)$ en temps long contredit cette hypothèse. À titre d'exemple, nous présentons $\hat{\phi}(\mathbf{k}, t \rightarrow \infty)$ figure 3.25, en fonction de $|\mathbf{k}|$, pour $\lambda = 0$, $R = 2$, $W = 0.15$ et $\bar{\phi} = 0.2$. Cette fonction se caractérise bien par le mode $k_\infty \simeq 0.6$, mais aussi par ses harmoniques proches. Ainsi, l'amplitude de la première harmonique $\hat{\phi}(2k_\infty)$ est de l'ordre de 30 % de l'amplitude associée à k_∞ , et ne peut donc être négligée. Cette observation ne remet cependant pas en cause la validité de l'approche

autocoherente appliquée au facteur de structure, comme le passage au carré dans l'expression 3.3.2 de $S(k)$ « écrase » les harmoniques de k_∞ . Par exemple, $S(k = 2k_\infty) \simeq 0.1 \times S(k_\infty)$ et peut être considérée comme négligeable. En revanche, elle prouve que $\phi(\mathbf{x}, t)$ est plus complexe qu'une fonction cosinus. Il ne nous a ainsi pas été possible d'obtenir une formule analytique satisfaisante pour les limites de solubilité dans le domaine de création de nodules.

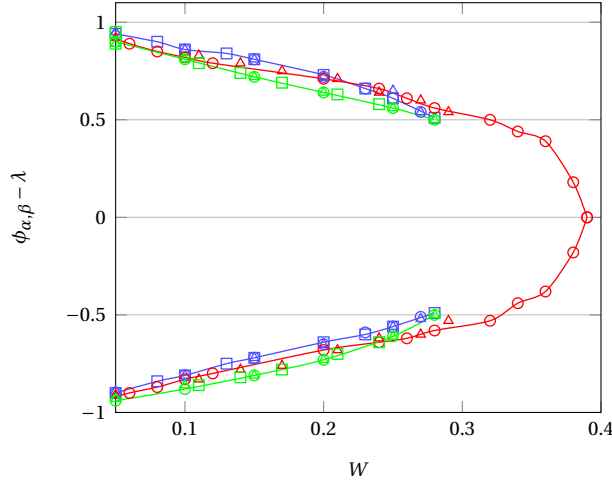


FIGURE 3.26 – Limites de solubilité $\phi_\alpha - \lambda$ et $\phi_\beta - \lambda$, pour différentes valeurs de λ et $\bar{\phi}$ dans le domaine de création de nodules ($R = 2$), obtenues par simulations numériques. — : $\lambda - \bar{\phi} = 0.25$, — : $\lambda - \bar{\phi} = 0$ et — : $\lambda - \bar{\phi} = -0.25$. Simulations effectuées avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 10000$ et moyennées sur 10 tirs.

En se reposant sur les simulations numériques, il est néanmoins possible de faire une observation quant aux limites de solubilité dans ce domaine. Nous y avons remarqué en particulier une asymétrie entre $\phi_\alpha - \lambda$ et $\phi_\beta - \lambda$, figure 3.23, dès que λ ou $\bar{\phi}$ sont non nuls. Il s'avère que ces deux paramètres jouent des rôles antisymétriques. Ceci suggère que le véritable paramètre présidant à l'asymétrie des limites de solubilité est plutôt leur différence $\lambda - \bar{\phi}$. Cette hypothèse est confirmée par la figure 3.26 présentant les limites de solubilité pour différentes valeurs de λ et $\bar{\phi}$, telles que $\lambda - \bar{\phi} = 0.25$ (courbe bleue), $\lambda - \bar{\phi} = -0.25$ (courbe verte) et $\lambda - \bar{\phi} = 0$ (courbe rouge), comme les courbes associées aux mêmes valeurs de $\lambda - \bar{\phi}$ se superposent parfaitement. Ainsi, le signe de $\lambda - \bar{\phi}$ définit l'asymétrie des limites. Lorsque $\lambda - \bar{\phi} > 0$, la partie plus courbée correspond à la limite de solubilité $\phi_\alpha > 0$ (courbe du haut). Lorsque $\lambda - \bar{\phi} < 0$ c'est le contraire. Enfin, pour $\lambda - \bar{\phi} = 0$, les limites sont symétriques.

3.4 Étude de la microstructure

L'approche autocoherente décrite dans la partie précédente a fourni un pseudo-diagramme de phase du système sous irradiation, permettant de prévoir la création ou non de nodules selon les valeurs de R et W . Elle ne peut néanmoins pas se substituer à l'approche numérique, d'une part car

le bruit n'est pas pris en compte dans l'approche, d'autre part car le facteur de structure ne fournit qu'une information globale, recouvrant la donnée de la répartition de taille des agrégats et celle de leur répartition spatiale, mais ne permettant pas d'extraire l'une ou l'autre de ces propriétés. Seule la simulation sur une large échelle spatiale permet de décrire « en moyenne » la microstructure induite par l'irradiation dans les différents régimes. Cela justifie l'approche en champ de phase numérique. Ce paragraphe consiste à analyser les microstructures simulées, en vue d'une comparaison directe avec l'expérience (image de microscopie électronique à transmission ou diffraction).

3.4.1 Étude de la distribution des tailles d'agrégats en l'absence de bruit

Afin de décrire les microstructures produites, nous avons réalisé de nombreuses simulations numériques dans différents régimes, puis quantifié la microstructure. Celle-ci est ensuite analysée par un logiciel de traitement d'image (IMAGEJ), qui évalue les tailles et répartitions des agrégats. En raison de la taille limitée de la boîte de simulation, le nombre d'agrégats visibles sur une image est trop faible pour établir une statistique satisfaisante. C'est pourquoi, en vertu du principe d'ergodicité reliant la moyenne spatiale à la moyenne sur les configurations initiales indépendantes, l'analyse est répétée sur un grand nombre d'images. Les simulations sont toujours réalisées avec $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, sur un domaine de dimension réduite $L' = 100$. Pour les valeurs de W et R correspondant au domaine de création de nodules, le temps final garantissant l'état stationnaire est $t = 5000$, et $\lambda = 0.25$. Une telle valeur pour le coefficient d'asymétrie, en plus de correspondre à AgCu pour des températures basses, est associée à des agrégats en forme de boule (ou ellipsoïdes), pour lesquelles il est facile de définir une taille caractéristique d . Le nombre d'images utilisées pour chaque cas d'étude est 160.

Les distributions de tailles d'agrégat

En préliminaire, nous comparons l'allure générale de la distribution $P(d)$ des tailles des agrégats à un instant t , à la distribution de Lifshitz-Slyozov-Wagner, $f^{\text{LSW}}(u = d / \langle d \rangle)$, pour le phénomène de maturation d'Ostwald [86] :

$$f^{\text{LSW}}(u) = \frac{4}{9} u^2 \left(\frac{3}{3+u} \right)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{1.5}{1.5-u} \right)^{\frac{11}{3}} \exp \left[-\frac{1.5}{1.5-u} \right]. \quad (3.4.1)$$

Cette distribution n'est théoriquement valable que pour une faible concentration d'une des espèces. Nous avons cependant observé numériquement que la loi de croissance était parfaitement vérifiée hors irradiation lors de l'étape de grossissement. Nous avons comparé la formule 3.4.1 (courbe bleue) à la distribution numérique (courbe rouge) obtenue hors irradiation et sous irradiation faible (domaine de démixtion, $(R, W) = (0.5, 0.5)$) figure 3.27(a), puis dans le domaine de création de nodules ($R = 4.85$, $W = 0.17$) figure 3.27(b). Les distributions présentées sont bien monomodales. Dans le domaine de démixtion, les simulations présentent un étalement plus large que celui de la distribution d'Ostwald. En

revanche, comme nous l'avons déjà observé sur le facteur de structure, dans le domaine de création de nodules, la forme de la distribution est beaucoup plus piquée que la distribution LSW : les agrégats ont des tailles très proches de la taille moyenne, contrairement au cas hors irradiation où de nombreuses tailles différentes de nodules sont observées. Dans ce cas, la distribution est asymétrique. Il n'existe actuellement aucune justification de cette distribution.

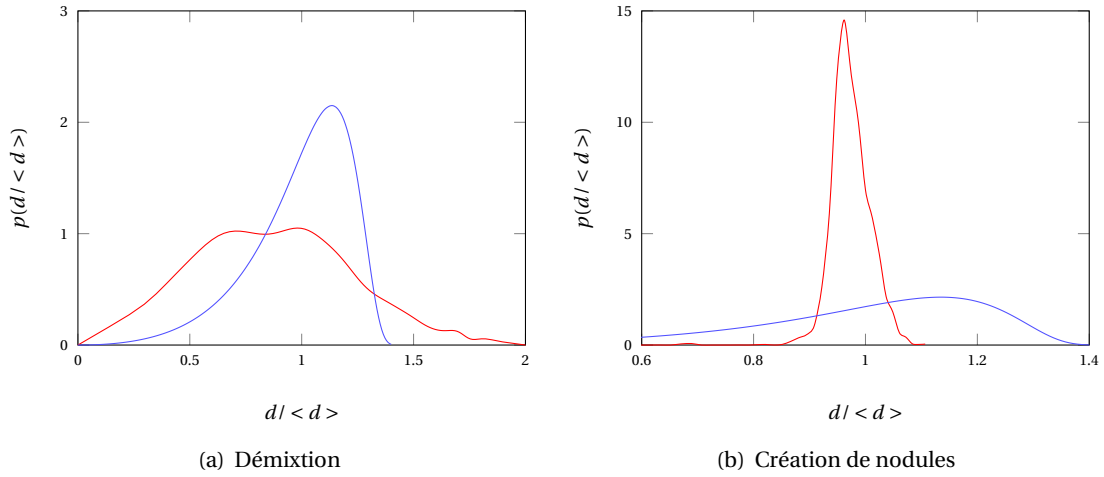


FIGURE 3.27 – Comparaison entre la distribution des tailles normalisées d'agrégats obtenues numériquement (—) dans les domaines de démixtion (à gauche) et de création de nodules (à droite), avec la distribution d'Ostwald (—). Simulations effectuées avec $\lambda = 0.25$, $\bar{\phi} = 0$, $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 5000$ pour le création de nodules et $t = 20000$ pour la démixtion. La distribution est calculée à partir de l'étude de 160 images de microstructure associées chacune à un tir statistique.

Une fois l'état stationnaire atteint pour un choix de paramètres correspondant au domaine de création de nodules, nous avons constaté dans le paragraphe précédent que la microstructure variait avec W et R . En particulier, la taille caractéristique $\langle d \rangle$ des nodules est une fonction de la distance à la limite de solubilité sous irradiation. Nous avons ainsi choisi d'étudier 6 microstructures, associées à 6 couples (R, W) éloignés les uns des autres dans le diagramme de phase (voir figure 3.29(a)) : certains sont proches de la limite avec la zone de démixtion, d'autres de la limite de solution solide. Les 6 distributions obtenues sont présentées figure 3.28, dans l'ordre décroissant des valeurs de k_∞ associées au couple (R, W) . De manière générale, toutes les distributions sont monomodales. Leur maximum se situe aux alentours de la valeur moyenne $\langle d \rangle$ de taille des domaines. Comme π/k_∞ , cette taille augmente d'une figure à l'autre, c'est-à-dire en parcourant le domaine de création de nodules de la limite de solubilité à la limite de la zone de démixtion. De plus, la distribution tend à s'étaler.

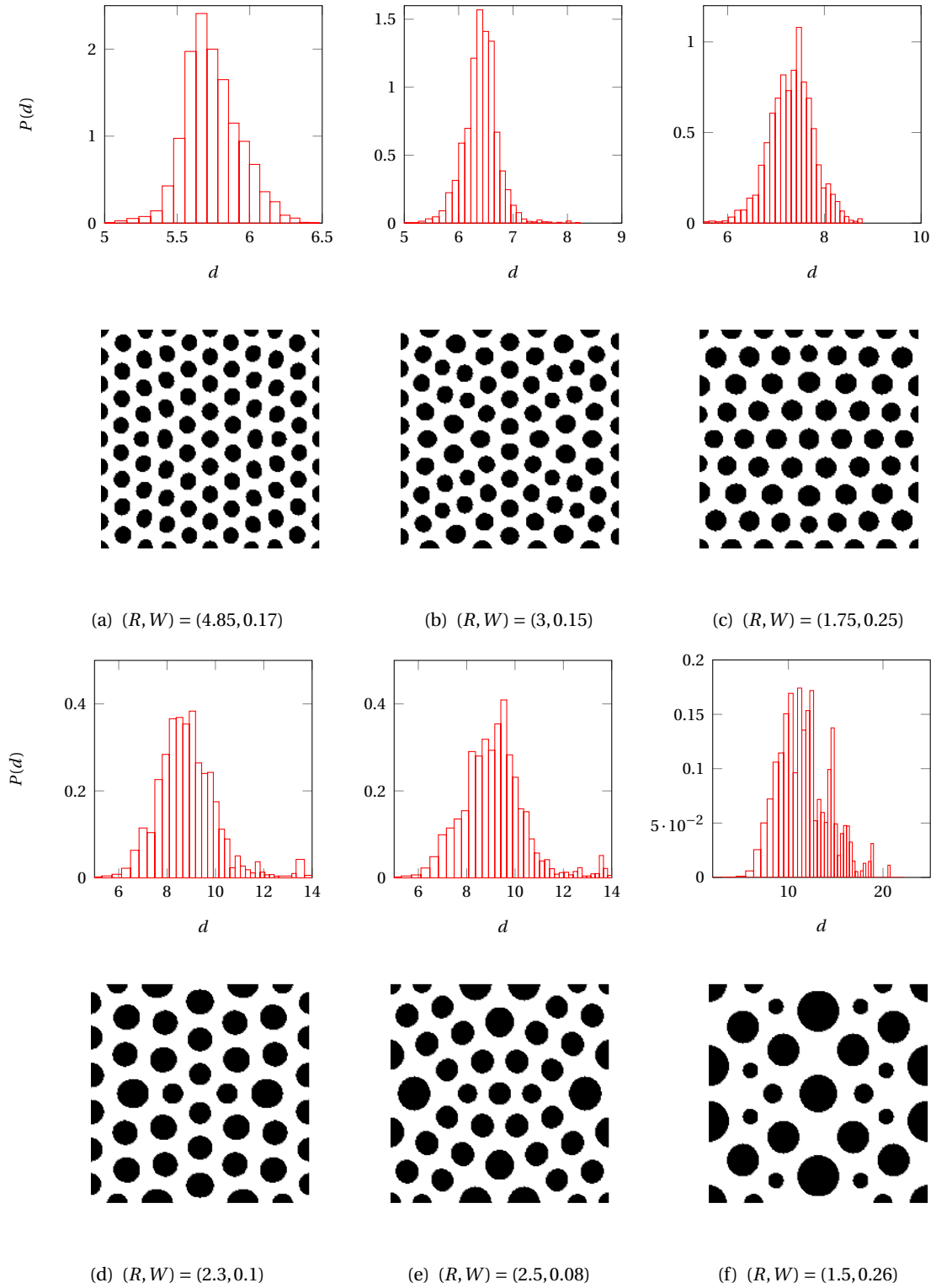


FIGURE 3.28 – Distribution $P(d)$ des tailles d'agrégats d (histogrammes rouges) dans le domaine de création de nodules pour différents couples (R, W) . Pour chaque distribution, un exemple de microstructure est présenté. Simulations effectuées avec $\lambda = 0.25$, $\bar{\phi} = 0$, $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 5000$, sur un échantillon de 160 images de microstructure.

Ces deux observations se traduisent au niveau de la microstructure par des agrégats (boules noires) de plus en plus gros, mais aussi de tailles de plus en plus variées : la figure 3.28(f) présente par exemple 3 tailles distinctes de boules. Enfin, dans tous les cas, la distribution est dissymétrique par rapport à son maximum, et ne ressemble pas à une gaussienne. Nous avons classiquement réalisé un ajustement de chaque distribution par une loi log-normale figure 3.29(b). À l'exception des distributions (e) et (f) pour lesquelles le manque de statistique dégrade la qualité de l'ajustement ($\rho \sim 0.89$), la corrélation est excellente et nous retrouvons la répartition empirique habituelle de distributions de tailles de précipités ou de grains dans les matériaux. Nous résumons cette étude figure 3.29(a) et tableau 3.5.

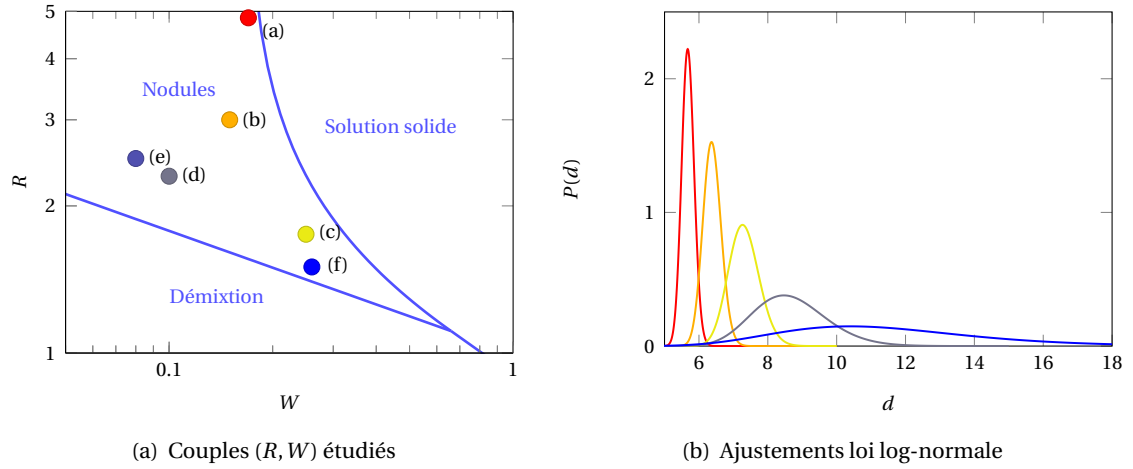


FIGURE 3.29 – À gauche : localisation dans le pseudo-diagramme de phase des 6 couples (R, W) étudiés au dessus ($\lambda = 0.25, \bar{\phi} = 0$), indexés par ordre croissant de taille de précipités. Le code couleur est défini par les lignes de niveau $WR^2 = \text{cst}$: des valeurs les plus éloignées de la solution solide (bleu) aux plus proches (rouge). À droite : ajustements par des distributions log-normales des différentes distributions de taille de précipités numériques.

| microstructure | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| $\langle d \rangle$ | 5.7 | 6.4 | 7.3 | 8.4 | 10.3 | 11.4 |

TABLE 3.5 – Diamètre moyen $\langle d \rangle$ des nodules de chaque microstructure étudiée, obtenu par ajustement par une distribution log-normale. L'incertitude sur la moyenne est de 0.01. Dans l'ordre, les coefficients de corrélation ρ sont : 0.986, 0.988, 0.984, 0.987, 0.880 et 0.885.

3.4.2 Lien entre la taille $\langle d \rangle$ des nodules et la distance entre voisins $2\pi/k_\infty$

Pour estimer la taille caractéristique des domaines dans cette étude, nous avons introduit le maximum du facteur de structure $k_\infty = k_m(t \rightarrow \infty)$, et la longueur caractéristique π/k_∞ . Dans ce paragraphe, l'étude par traitement d'image des précipités nous a permis de « mesurer » directement la taille

moyenne $\langle d \rangle$ des nodules, à partir de leur surface, par le schéma numérique. Si $\langle d \rangle$ est clairement la meilleure estimation de la taille des domaines à notre disposition, l'approche autocohérente a fourni de son côté une expression analytique de k_∞ . C'est pourquoi nous avons jusqu'ici fait le choix de favoriser π/k_∞ pour estimer le diamètre des précipités. Néanmoins, π/k_∞ ne mesure pas le diamètre des nodules, mais la demie-distance entre deux centres de nodules sphériques. En effet, elle résulte d'un traitement symétrique des précipités et de la matrice, c'est-à-dire des nodules noirs et du fond blanc comme l'illustre la figure 3.30, schématisant en dimension 1 deux situations distinctes, mais associées à la même valeur de π/k_∞ .

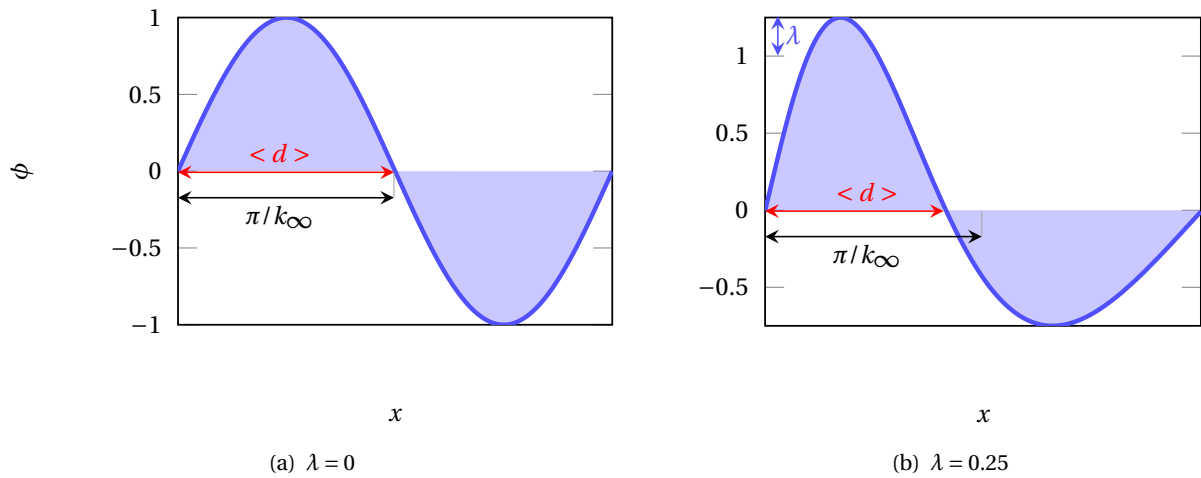


FIGURE 3.30 – Schéma illustrant l'écart potentiel entre la taille $\langle d \rangle$ du nodule de gauche, et l'estimation π/k_∞ de cette longueur lorsque $\lambda < 0$, en dimension 1. À gauche : $\lambda = 0$ et $\langle d \rangle = \pi/k_\infty$. À droite : $\lambda = 0.25$ et $\pi/k_\infty > \langle d \rangle$.

Pour des précipités sphériques, il est possible de relier $\langle d \rangle$ à la distance entre voisins $2\pi/k_\infty$, en réintroduisant l'asymétrie du diagramme de phase, et la concentration relative des deux espèces. La fraction volumique d'une espèce par rapport à l'autre s'écrit en fonction des limites de solubilité $c_{\alpha,\beta}$: $f_V = \frac{c_\beta - \bar{c}}{c_\beta - c_\alpha} = \frac{\phi_\beta - \bar{\phi}}{\phi_\beta - \phi_\alpha}$. Elle est reliée en dimension 3, à la densité $\rho_p = \frac{1}{4/3\pi(\pi/k_\infty)^3}$ de précipités par l'intermédiaire du volume moyen $V_p = 4/3\pi(\langle d \rangle/2)^3$ d'un précipité sphérique : $\rho_p V_p = f_V$. In fine, le diamètre moyen $\langle d \rangle$ des précipités est relié à k_∞ par la relation suivante :

$$\langle d \rangle = \frac{2\pi}{k_\infty} \left(\frac{\phi_\beta - \bar{\phi}}{\phi_\beta - \phi_\alpha} \right)^{1/d}, \quad (3.4.2)$$

où d est ici la dimension spatiale (à ne pas confondre avec la taille des nodules !). En dimension 1, $\langle d \rangle$ varie autour de π/k_∞ en fonction de λ et $\bar{\phi}$ en suivant la logique de la figure 3.30. En dimensions 2 et 3, la présence de la racine limite fortement cet écart dû à λ , et $\langle d \rangle = A \times 2\pi/k_\infty$, avec $A = 0.55 \pm 0.025$ en dimension 2 comme le montre le tableau 3.6, et $A = 0.65 \pm 0.025$ en dimension 3. La figure 3.32 valide cette observation en dimension 2. Notons que les deux points qui s'écartent de cette loi correspondent

aux cas (e) et (f), pour lesquels la dispersion de taille de nodules et la statistique insuffisante dégradent la qualité de l'ajustement par une loi log-normale ($\rho < 0.9$). L'écart entre les pentes A selon la dimension ($A = 0.5$ en dimension 1, 0.55 en dimension 2 et 0.65 en dimension 3) est d'origine géométrique : il est possible de disposer un plus grand nombre de disques de taille $< d >$, dont les centres sont espacés de $2\pi/k_\infty$, dans un carré de côté L , que de segments de même longueur $< d >$ et de même espacement des milieux, sur un intervalle de longueur L^2 .

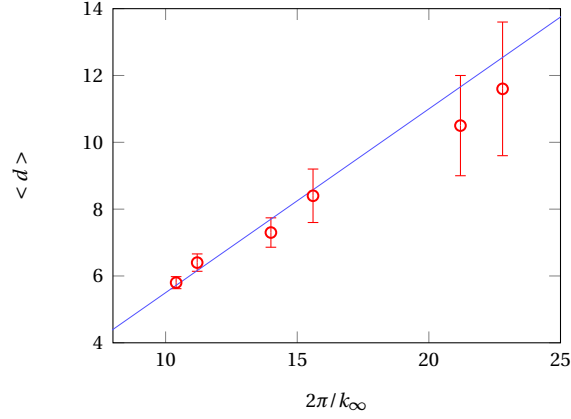


FIGURE 3.31 – \circ : comparaison entre la taille moyenne des nodules $< d >$ obtenue par analyse d'images de microstructure dans les cas étudiés figure 3.29 (ordonnée), et la longueur caractéristique $2\pi/k_\infty$ associée à la distance entre centre de nodules voisins, obtenue par les mêmes simulations (abscisse). — : relation 3.4.2 en dimension 2 ($A = 0.55 \pm 0.025$). Le calcul de cette pente, obtenue par la formule 3.4.2 donne pour les simulations une valeur proche de 0.55 (voir tableau 3.6).

| microstructure | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) | (f) |
|--|------|------|------|------|------|------|
| $[(\phi_\beta - \bar{\phi})/(\phi_\beta - \phi_\alpha)]^{1/2}$ | 0.53 | 0.54 | 0.53 | 0.57 | 0.55 | 0.55 |

TABLE 3.6 – Coefficient de proportionnalité reliant la distance entre premiers voisins $2\pi/k_\infty$ au diamètre moyen des nodules $< d >$. La relation 3.4.2 est vérifiée.

Dans le chapitre 5, les simulations de mesures GISAXS seront réalisées en dimension 3, et il sera nécessaire d'appliquer le formule 3.4.2 avec $d = 3$, c'est-à-dire, $< d > \simeq 0.65 \times 2\pi/k_\infty$.

3.4.3 Étude de la fonction de corrélation de paire des précipités

Afin de caractériser la microstructure, la distribution des tailles fournit une première information. Il est aussi utile de déterminer la manière dont les nodules se placent les uns par rapport aux autres. Pour décrire un tel agencement des précipités, nous avons calculé la fonction de distribution des centres des précipités $g(\mathbf{x})$. Dans notre étude, les nodules présentent une symétrie sphérique comme nous avons négligé l'anisotropie liée notamment aux effets inélastiques. La fonction de distribution

est donc une fonction radiale qui s'écrit :

$$g(r) = \frac{1}{(\rho^{\text{id}})^2} < \frac{1}{|\Omega|} \sum_{i \neq j} \delta(r + R_i^{\text{nod}} - R_j^{\text{nod}}) >, \quad (3.4.3)$$

où R_i^{nod} est la position du centre du i^e nodule, ρ^{id} la distribution aléatoire des centres des nodules donnée par $\rho^{\text{id}} = \frac{N_{\text{nod}}}{|\Omega|}$, N_{nod} désignant le nombre total de nodules dans le volume Ω . $g(r)$ décrit donc le nombre de premiers voisins répartis sur des sphères concentriques. Lorsque $r \rightarrow \infty$, $g(r) \rightarrow 1$.

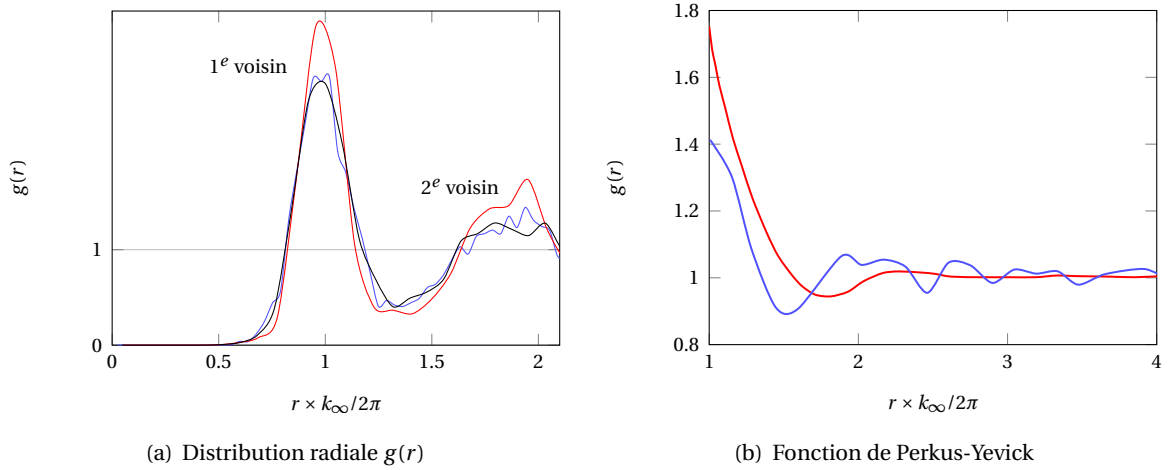


FIGURE 3.32 – À gauche : distribution radiale normalisée $g(r)$ des nodules pour les couples (e) (—), (c) (—), et (d) (—) de la figure 3.28, en fonction de $r \times (k_{\infty}/2\pi)$, où $2\pi/k_{\infty}$ est la distance au premier voisin. À droite : comparaison de la fonction $g(r)$ (—) obtenue par les simulations, avec la fonction de Percus-Yevick (—) notée $g^{\text{PY}}(\phi, \frac{2\pi r}{k_{\infty}})$ où $\phi = \frac{2(c_{\beta}-c_c)}{c_{\beta}-c_{\alpha}}$. Simulations effectuées avec $\lambda = 0.25$, $\bar{\phi} = 0$, $\Delta t = 0.05$, $\Delta x = 0.5$, un temps final $t = 5000$, sur un échantillon de 160 images de microstructures.

Le calcul numérique de $g(r)$ est très sensible à la taille des boîtes de simulations. Pour limiter cet effet de bord, nous avons utilisé la correction introduite par Bell [87]. Nous avons ainsi été en mesure de calculer les distributions radiales normalisées de nodules, dans les différents cas de la figure 3.28, en fonction de $r \times (k_{\infty}/2\pi)$ (voir figure 3.32(a)), où $2\pi/k_{\infty}$ est une bonne estimation de la distance d'un nodule à la sphère de ses premiers voisins. La répartition des nodules n'est jamais aléatoire dans le système, mais s'apparente plutôt à celle des particules dans un fluide. En effet, comme nous avons négligé les interactions élastiques entre précipités, ce qui sera justifié pour le système AgCu dans le chapitre suivant, la fonction $g(r)$ traduit l'empilement de sphères sans interaction dans un volume Ω . De plus, les différentes courbes de la figure 3.32(a) se superposent. Ce caractère universel justifie l'utilisation d'une fonction de type Percus-Yevick, caractérisant la distribution des molécules dans un liquide sans interactions, pour décrire la distribution de nodules dans le système (voir figure 3.32(b)). La fonction de Percus-Yevick sera utilisée dans le chapitre 5, pour établir le diagramme de diffraction de AgCu.

Nous voyons donc qu'il est possible de définir, à partir des simulations en champ de phase, la distribution de la taille des précipités, ainsi que la fonction de distribution radiale. Ces informations seront utilisées pour calculer un diagramme de diffraction aux petits angles. Pour réaliser de telles expériences, il est nécessaire de déterminer les différents coefficients du modèle associés à l'alliage AgCu. C'est l'objectif du chapitre suivant.



Chapitre 4

Étude du système Argent-Cuivre

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 4.1 Détermination des paramètres thermodynamiques | 106 |
| 4.1.1 Ajustement des coefficients de l'énergie libre homogène de Landau | 107 |
| 4.1.2 Détermination de l'épaisseur des interfaces | 109 |
| 4.2 Détermination des paramètres d'irradiation Γ et R | 114 |
| 4.2.1 Présentation de la méthode | 114 |
| 4.2.2 Simulation par MARLOWE de l'irradiation de AgCu par différents ions | 115 |
| 4.3 Couplage du paramètre d'ordre avec le champ élastique | 117 |
| 4.4 Calcul de la mobilité de AgCu | 121 |
| 4.4.1 La mobilité hors irradiation | 122 |
| 4.4.2 La mobilité sous irradiation | 124 |
| 4.4.3 Les échelles spatiales et temporelles | 127 |

Dans le chapitre 2, nous avons réalisé un saut du niveau atomique au niveau mésoscopique. Les échelles spatiale et temporelle y ont été déterminées lors de l'adimensionnement des équations, ce qui a permis d'étudier le comportement générique d'un matériau¹. Pour appliquer ces résultats à un système particulier, il est nécessaire de parcourir le chemin en sens inverse, soit redimensionner les équations, et déterminer les coefficients mésoscopiques contenant l'information extraite de l'échelle atomique. Or, l'approche mésoscopique est incapable de fournir par elle-même les valeurs des différents paramètres phénoménologiques. En effet, dans ce type d'approche opérant plusieurs niveaux au dessus de l'Angström, les lois sous-jacentes de la physique, héritées de l'échelle atomique, déterminent la forme des équations sans en fixer les paramètres. Leur ajustement est nécessairement basé sur des données extérieures à la méthode, qu'elles soient expérimentales ou numériques (approche atomistique).

1. En réalité, par le choix d'un paramètre d'ordre scalaire, l'étude a déjà anticipé l'application à une transition isostructurale.

Il s'agit avant tout de choisir le matériau d'application de la méthode. Nous avons opté pour l'alliage AgCu, et ce pour plusieurs raisons. En premier lieu, ce matériau dispose d'une bibliographie exhaustive, qui compile un grand nombre de données expérimentales ; données thermodynamiques tout d'abord, permettant d'établir son diagramme de phase hors irradiation, mesures des propriétés de diffusion ensuite, telles les coefficients de diffusion isotopiques, fournissant une connaissance précise des mécanismes de diffusion dans ce composé. Ensuite, la différence entre le nombre d'électrons du cuivre et de l'argent est importante, ce qui se traduit par un contraste $(Z_{\text{Ag}} - Z_{\text{Cu}})^2$ de l'ordre de 300, permettant l'utilisation de diffraction aux rayons X pour étudier l'évolution de la microstructure. Du point de vue de Landau, le groupe d'espace des composés AgCu est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Il n'évolue pas en fonction de la concentration et reste inchangé à la transition de phase, qui est donc isostructurale. Le paramètre d'ordre est donc un scalaire. Enfin, un tel matériau présente une lacune de miscibilité et subit une décomposition spinodale.

4.1 Détermination des paramètres thermodynamiques dans l'approche de Landau-Ginzburg

Dans l'approche de Landau-Ginzburg, l'expression de la densité d'énergie libre 2.1.12 est la forme polynomiale la plus simple qui permette de rendre compte d'un diagramme de phase hors irradiation asymétrique comme celui schématisé figure 4.1 pour une transition de phase du premier ordre. Pour ce type de transition de phase, d'après la classification d'Ehrendfest [88], le paramètre d'ordre est discontinu à la transition (encart de la figure), associé à une chaleur latente non nulle.

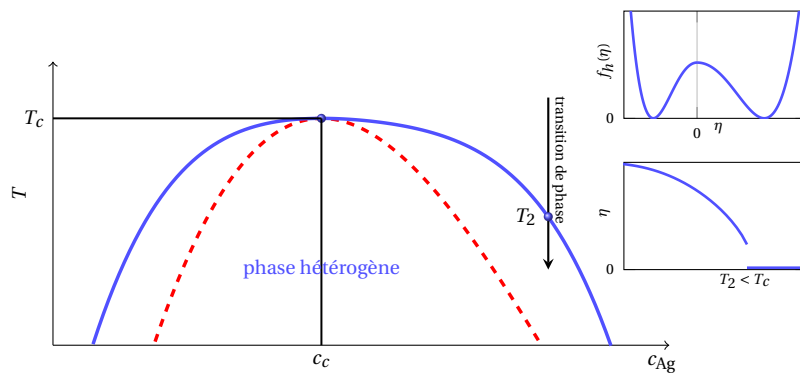


FIGURE 4.1 – Schéma du diagramme de phase associé à une transition de phase du premier ordre. — : courbe binodale. - - : courbe spinodale. Le diagramme est asymétrique, en accord avec la forme 2 : 3 : 4 de l'énergie libre homogène. Le paramètre d'ordre η est discontinu à la transition.

4.1.1 Ajustement des coefficients de l'énergie libre homogène de Landau sur le diagramme de phase de AgCu

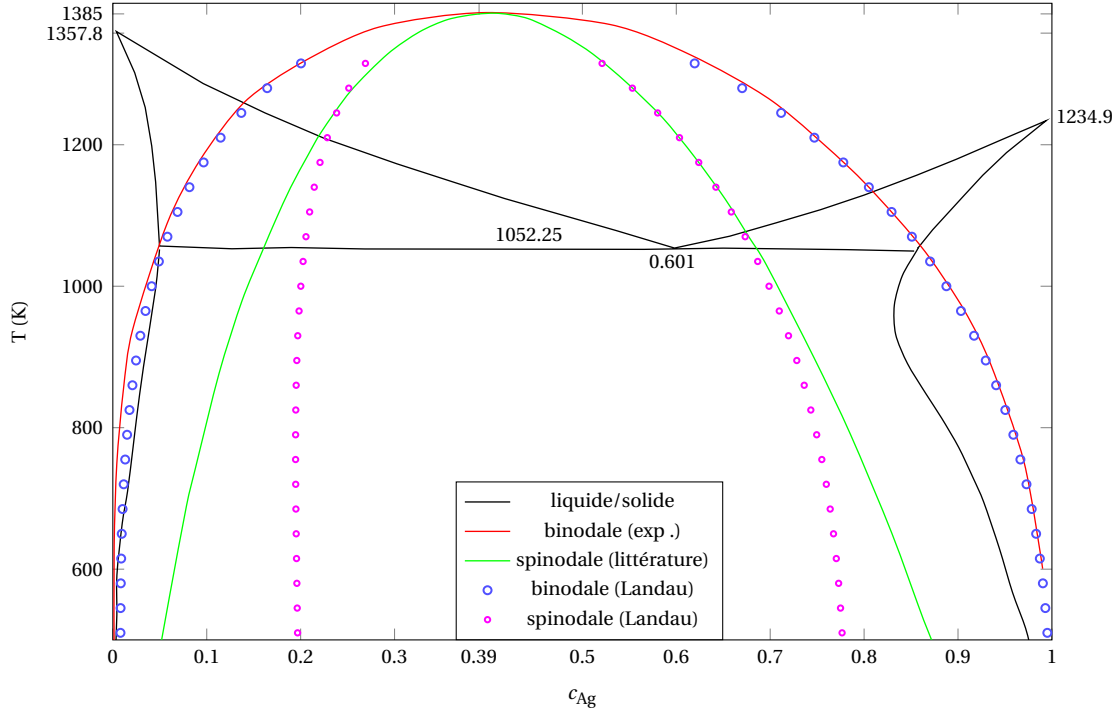


FIGURE 4.2 – Diagramme de phase expérimental pour l'alliage AgCu dans le plan (c_{Ag}, T) . Le diagramme est asymétrique en accord avec une transition de phase du premier ordre. — : courbe binodale fixant les limites de solubilité. — : spinodale délimitant la zone métastable de la zone instable. L'ajustement des coefficients de Landau fournit la courbe binodale de Landau (○) et la courbe spinodale (○). $c_c = 0.39$ et $T_c \sim 1385$ K.

La figure 4.2 présente le diagramme de phase expérimental du composé AgCu [27, 26], dont il est possible d'extraire les limites de solubilité de l'argent et du cuivre dans l'alliage. Le passage de la solution solide à l'alliage, qui se traduit graphiquement par le franchissement de la courbe binodale, se fait par remplacement d'atomes Ag dans le cuivre, sans changement de groupe d'espace. Une telle transformation d'un état désordonné vers un état d'ordre plus élevé, composé de zones riches en Ag dans une matrice riche en Cu, est isostructurale. Dans le formalisme de Landau, le paramètre d'ordre est alors un scalaire défini comme $c_{\text{Ag}} - c_c$ (voir le paragraphe 2.1.4), où c_c est la fraction atomique en argent associée à la solution solide : $c_c = 0.39$ d'après le diagramme expérimental. Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe 2.1.2, η est un scalaire et la condition de Landau est vérifiée. Le terme cubique introduit dans l'expression générale 2.1.12 de f_h est ainsi présent (voir le paragraphe 2.1.2 du chapitre 2) et le diagramme de phase de AgCu ne faisant apparaître au plus que deux phases distinctes (Ag et Cu), l'énergie libre se décrit bien par un terme d'ordre 4 au plus. La forme canonique de cette transition correspond donc bien à l'expression

2.1.12 :

$$f_h(\eta) = a_0 + \frac{a_2(T)}{2}\eta^2 + \frac{a_3(T)}{3}\eta^3 + \frac{a_4(T)}{4}\eta^4, \quad (4.1.1)$$

où $a_0 = f_h(0)$ est la valeur de f_h à la température critique T_c . La transition de phase associée à cette énergie est d'ordre 1, comme attendu d'un phénomène de démixtion, mais devient du second ordre au point de Landau $(c_c, T_c) = (0.39, 1385)$, défini graphiquement comme le point de contact entre la binodale et la spinodale, car $a_2(T)$ et $a_3(T)$ s'y annulent simultanément. Elle est de ce point de vue analogue à la transition de phase liquide-gaz [89]. La forme 2 :3 :4 de l'énergie libre rend impossible l'existence d'un point tricritique, contrairement à la description avec un potentiel 2 :4 :6. Cette analyse est en accord avec le diagramme de phase expérimental présenté.

La détermination des coefficients de Landau repose sur la description de l'équilibre de l'alliage dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) associé au potentiel thermodynamique $\Omega(\mu, V, T)$. En considérant que les atomes occupent le volume atomique V_{at} , il est possible d'établir une équivalence entre le volume constant V et le nombre de sites atomiques N_{site} , en négligeant les effets élastiques (réseau rigide). Dans cet ensemble (μ, N_{site}, T) appelé pseudo-grand-canonique, le potentiel Ω pour AgCu s'écrit :

$$\Omega(\mu, N_{site}, T, c_{Ag}) = F(N_{site}, T, c_{Ag}) - \mu N_{site} c_{Ag}. \quad (4.1.2)$$

$c_{Ag} = \langle N_{Ag} \rangle / N_{site}$ est la fraction atomique en argent. En introduisant ici la densité volumique d'énergie libre $f_h(T, c_{Ag})$, il est ensuite possible de réécrire Ω sous la forme :

$$\Omega(\mu, N_{site}, T, c_{Ag}) = V_{at} N_{site} [f_h(T, c_{Ag}) - \mu c_{Ag}] \equiv V_{at} N_{site} \omega(\mu, T, c_{Ag}), \quad (4.1.3)$$

où ω est la densité volumique du potentiel grand-canonique, et $V_{at} \simeq 3.3 \text{ \AA}^3$ est le volume atomique moyen. L'existence de deux minima pour $\omega(\mu, T, c_{Ag})$ en dessous de la température critique T_c nous conduit à choisir la forme la plus simple pour ω , réécrit en fonction du paramètre d'ordre η :

$$\omega(\mu, T, \eta) = \omega_0(T) + \frac{D(T)}{4}(\eta - \eta_+)^2(\eta - \eta_-)^2 = f_h(T, c_{Ag}) - \mu c_{Ag}, \quad (4.1.4)$$

où $\omega_0(T)$ correspond à la concentration critique c_c en argent, et η_{\pm} désignent les deux minima du potentiel pour $T < T_c$. Ceux-ci ont la même profondeur ($\omega(\mu, T, \eta_+) = \omega(\mu, T, \eta_-)$), sans quoi l'ensemble des solutions convergeraient en temps infini vers un minimum global unique, ce qui est incompatible avec la persistance de deux phases en temps long. En ajustant pour chaque température $T < T_c$ la forme 4.1.4 sur le diagramme de phase expérimental présenté figure 4.3, il a été possible de calculer a_0 , $a_2(T)$, $a_3(T)$ et $a_4(T)$. Les évolutions obtenues de ces coefficients sont présentées figure 4.3. Comme la théorie de Landau l'exige, $a_4(T)$ est bien strictement positif sur toute la gamme de température. Afin d'évaluer la température critique, nous avons ensuite tracé l'évolution du paramètre $a_2(T)$ avec

la température. Pour des températures suffisamment proches de T_c , $a_2(T)$ vérifie une relation de proportionnalité :

$$a_2(T) \simeq A(T - T_c), \quad A > 0, \quad (4.1.5)$$

où, pour $700 < T < T_c$, la valeur de A est de $4.8 \times 10^{-5} (\pm 0.05) \text{ eV.K}^{-1}.\text{\AA}^{-3}$. Cela nous permet aussi de vérifier que le coefficient $a_3(T)$ s'annule en $T = T_c$, garantissant une transition du second ordre au point critique. Enfin, le rapport $a_2(T)/a_3(T)$ n'est pas constant comme l'exige la théorie de Landau. Il est important de noter que $a_2 < 0$ quelle que soit la température $T < T_c$, ce qui justifie l'approche en sinus elliptique de Jacobi développée au paragraphe 2.1.3 pour les interfaces.

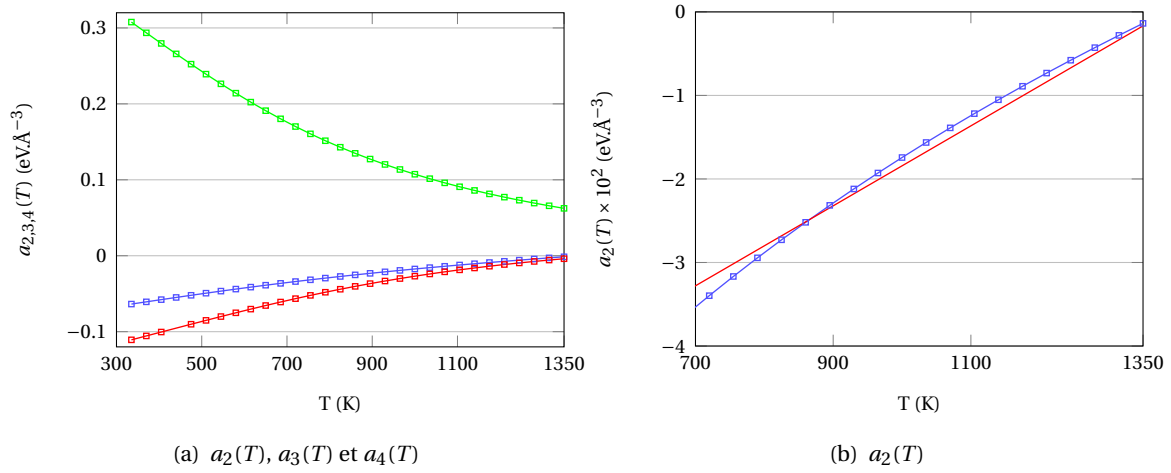


FIGURE 4.3 – À gauche : coefficients de Landau a_2 (—), a_3 (—) et a_4 (—) en fonction de la température. $a_2(T)$ et $a_3(T)$ ne sont pas proportionnels. À droite : $a_2(T) \simeq A(T - T_c)$ pour $T > 700 \text{ K}$, avec $A = 4.8 \times 10^{-5} (\pm 0.05) \text{ eV.K}^{-1}.\text{\AA}^{-3}$ (coef. corrélation $\rho = 0.997$, droite —) et $T_c = 1385 \text{ K} (\pm 5)$. Résultats issus de l'ajustement de l'énergie libre de Landau sur le diagramme expérimental de la figure 4.2.

4.1.2 Détermination de l'épaisseur des interfaces

Après le potentiel homogène f_h , il est nécessaire de calculer le coefficient de raideur κ associé à la pénalisation des interfaces pour le système AgCu inhomogène. Il existe différentes méthodes pour extraire κ . *A priori*, la méthode la plus fiable consiste à mesurer directement l'épaisseur des interfaces par observation microscopique, puis d'en déduire κ . Cette approche se révèle en fait très délicate, car, à basse température, ces interfaces sont extrêmement fines (de l'ordre d'un ou deux plans atomiques). Par sa capacité à déterminer le profil des parois d'interface, la simulation numérique permet de s'affranchir des obstacles dressés par les mesures expérimentales. Nous avons donc opté pour cette approche. Pour calculer un tel profil, nous avons simulé l'interdiffusion d'un bloc de cuivre sur un bloc d'argent à différentes températures. L'étude se divise en deux étapes.

Le bloc de cuivre est d'abord élaboré en épitaxie sur le bloc d'argent, selon la direction (001), pour un nombre total de 11700 atomes. Le nombre de rangées atomiques des deux espèces est choisi selon le rapport 9/8 ($a_0^{\text{Ag}}/a_0^{\text{Cu}} \simeq 1.139 \simeq 9/8$), de manière à faire correspondre au mieux les dimensions des deux blocs, prérequis indispensable à l'utilisation de conditions aux bords périodiques. Afin de minimiser les déformations et les contraintes orthogonales dues à l'interface entre les blocs et à la différence de paramètre de maille entre l'argent ($a_0^{\text{Ag}} \simeq 4.1 \text{ \AA}$) et le cuivre ($a_0^{\text{Cu}} \simeq 3.6 \text{ \AA}$), une simulation de dynamique moléculaire utilisant un potentiel d'interaction $U(\mathbf{x})$ développé pour le système argent-cuivre par Briki et al. [90], et l'algorithme de Verlet [9, 91], ont permis d'ajuster les positions atomiques (voir la figure 4.4). Le système ainsi relaxé est utilisé comme condition initiale de la simulation Monte Carlo présentée maintenant.

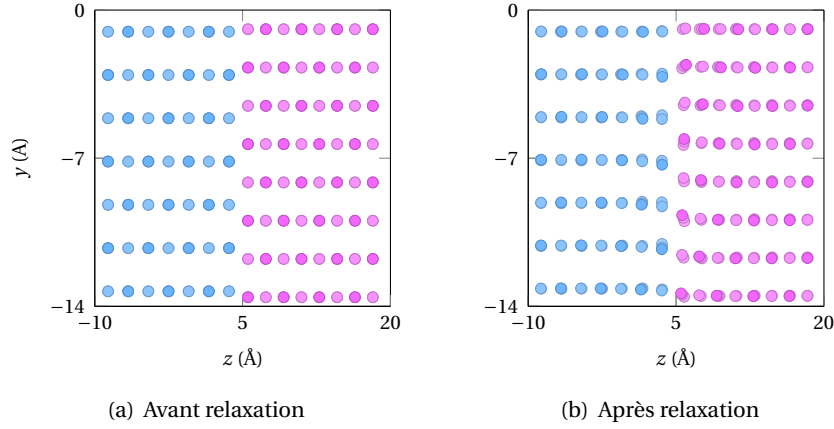


FIGURE 4.4 – Positions atomiques avant (gauche) et après (droite) relaxation d'un bloc Ag pur (atomes = sphères bleues) sur un bloc Cu pur (atomes = sphères rouges) en épitaxie dans la direction cristallographique (100). Avant relaxation, les atomes sont répartis en fonction des différents paramètres de maille. La relaxation obtenue par simulation en dynamique moléculaire modifie les positions de manière à minimiser U et supprime la contrainte orthogonale.

L'interdiffusion des deux blocs est ensuite simulée par une méthode Monte Carlo Metropolis dans l'ensemble pseudo-grand-canonique. Chaque pas Monte Carlo se décompose en trois propositions de modification du système : changement d'espèce de certains atomes, relaxation thermique et enfin relaxation élastique. La donnée de ces trois changements constitue un maillon d'une chaîne de Markov (voir la figure 4.5), qui converge vers l'état d'équilibre recherché en 2×10^7 pas environ.

La différence de potentiel chimique $\Delta\mu$ entre les constituants est fixée à 0.44 eV par la méthode de Widom. À l'issue de la simulation, nous obtenons le nouveau profil de concentration en fonction de la température. Un tel profil est présenté dans le cas où la température est fixée à 900 K figure 4.5 (cercles rouges \circ). Pour faire le lien avec l'approche de Landau, nous ajustons sur le profil d'argent résultant des simulations, les solutions de l'équation d'équilibre :

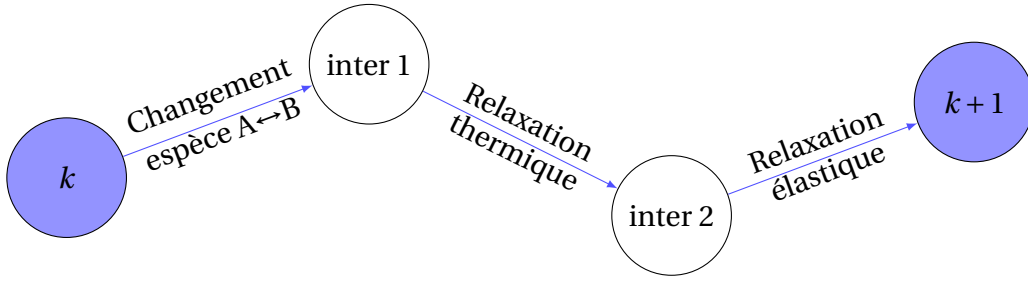


FIGURE 4.5 – Schéma des trois propositions de déplacement d'un pas composite Monte Carlo Metropolis permettant de passer de l'étape k à l'étape $k+1$ de la chaîne de Markov.

$$\begin{cases} (3\lambda^2 - 1)\phi - 3\lambda\phi^2 + \phi^3 - l_0^2 \nabla^2 \phi = 0 \\ \lambda = -\frac{a_3}{3a_4\alpha}, \quad l_0 = \sqrt{\frac{|a_2|}{a_4}} \frac{\xi}{\alpha}, \quad \alpha = \sqrt{\frac{a_3^2}{3a_4^2} - \frac{a_2}{a_4}}, \quad \xi = \sqrt{\frac{\kappa}{a_2}}. \end{cases} \quad (4.1.6)$$

Dans le paragraphe 2.1.3, nous avons déterminé la famille de solutions d'une telle équation associée au profil d'interface à l'équilibre. Celles-ci sont indexées par le paramètre de forme p :

$$c_{Ag}(x) - c_c = \sqrt{\frac{2p^2}{1+p^2}} \alpha \left(\lambda - \operatorname{sn} \left[\frac{x}{\sqrt{1+p^2} l_0}, p \right] \right), \quad (4.1.7)$$

où les constantes d'échelle α , l_0 et λ ont été définies dans le second chapitre (voir 2.3.6). Comme les coefficients a_2 , a_3 et a_4 sont connus par l'approche précédente, l'ajustement sur les résultats Monte Carlo se fait seulement sur le coefficient de raideur κ , qui, une fois déterminé, permet de fixer l'échelle spatiale l_0 (ou de manière équivalente ξ). Nous représentons figure 4.6 les ajustements d'interfaces avec les simulations Monte Carlo associées, pour $T = 600$ K, $T = 700$ K, $T = 800$ K et $T = 900$ K.

Dans tous les cas, l'ajustement 4.1.7 décrit fidèlement le profil obtenu par la méthode Monte Carlo ($\rho \sim 0.9995$). Celui-ci fournit la valeur de la constante de forme : $p \approx 0.989$. p est donc très proche de 1, en accord avec le caractère abrupte des interfaces Monte Carlo. C'est pourquoi le sinus de Jacobi est à peu de choses près une fonction tangente. De plus, les profils obtenus pour les 4 températures sont extrêmement proches les uns des autres, d'où notre choix d'une valeur constante du coefficient de raideur κ :

$$\kappa = 0.15 \quad (\pm 0.02) \quad \text{eV} \cdot \text{\AA}^{-1}. \quad (4.1.8)$$

L'incertitude sur κ provient du faible nombre de points Monte Carlo au niveau de l'interface, ce qui rend l'ajustement relativement peu sensible à ce paramètre. Ce profil général est différent du profil de simulation obtenu par Rogers et al. [62]. Cette différence s'explique par l'absence de relaxation élastique au sein de leurs simulations, ou par un choix erroné de systèmes initiaux ne correspondant pas à des situations d'équilibre, car les contraintes dues aux écarts entre les paramètres de maille du

cuivre et de l'argent n'étaient pas relaxées. L'utilisation de la simulation de dynamique moléculaire a permis de résoudre ce problème.

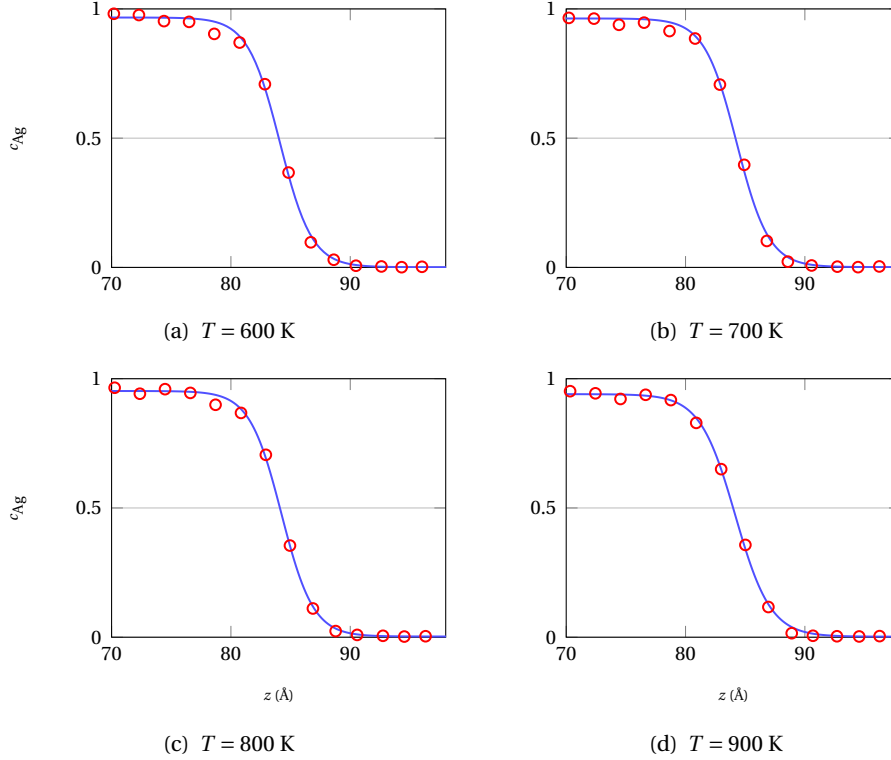


FIGURE 4.6 – Ajustements ($\rho \sim 0.9995$, $\sigma = 0.001$) du profil interfacique pour la concentration en argent, par un sinus elliptique de Jacobi de constante de forme optimale $p = 0.989$ (—) sur les simulations Monte Carlo Metropolis (\circ), pour $T = 600$ K (en haut à gauche), $T = 700$ K (en haut à droite), $T = 800$ K (en bas à gauche) et $T = 900$ K (en bas à droite).

La connaissance de κ permet ensuite de déterminer ξ (et l_0). Il apparaît que sur cette plage de température, cette grandeur fixant l'échelle spatiale est croissante, mais reste relativement proche de 2-3 Å, ce qui correspond à une interface d'épaisseur $e \simeq 3\xi \sim 6 - 10$ Å. L'ordre de grandeur des interfaces est donc bien le nanomètre (soit environ 2 plans atomiques), ce qui est cohérent avec les simulations précédentes [92]. Nous verrons dans le paragraphe consacré aux échelles spatiales et temporelles pour le système AgCu, que ξ devient beaucoup plus importante à haute température. Les valeurs de ξ et l_0 sont présentées tableau 4.1.

Il peut paraître étrange d'obtenir une valeur de ξ (~ 2 Å) inférieure au paramètre de maille ($a_0 \sim 4$ Å), car cela ne permet évidemment pas un saut d'échelle satisfaisant. Néanmoins, il faut bien garder à l'esprit la condition sine qua non sur ξ , qui est de décrire finement la microstructure, c'est-à-dire de garantir une sensibilité de l'approche aux interfaces. De plus, même si dans les conditions d'études l'approche en champ de phase ne permet pas de saut d'échelle, le point crucial de la méthode est

| T (K) | ξ (Å) | l_0 (Å) | ρ (corr.) |
|-------|---------------------|---------------------|----------------|
| 600 | 1.88 (± 0.01) | 1.71 (± 0.01) | 0.9996 |
| 700 | 2.06 (± 0.01) | 1.85 (± 0.01) | 0.9997 |
| 750 | 2.16 (± 0.01) | 1.92 (± 0.01) | 0.9997 |
| 800 | 2.28 (± 0.01) | 2.00 (± 0.01) | 0.9998 |
| 850 | 2.41 (± 0.01) | 2.09 (± 0.01) | 0.9994 |
| 900 | 2.56 (± 0.01) | 2.18 (± 0.01) | 0.9998 |

TABLE 4.1 – Échelle spatiale de la diffusion l_0 , longueur de corrélation ξ , et constante de raideur des interfaces κ obtenues par l'ajustement d'une fonction sinus elliptique de Jacobi ($p = 0.989$) sur les résultats Monte Carlo.

d'introduire une description continue du système, de manière à réduire le nombre de degrés de liberté.

L'ajustement des simulations Monte Carlo fournit aussi les concentrations d'équilibre dans les agrégats d'argent et de cuivre, c'est-à-dire les limites de solubilité de l'alliage. Celles-ci sont en accord avec les valeurs du diagramme de phase expérimental du système AgCu comme le montre le tableau 4.2.

| T (K) | c_{Ag}^{\pm} (exp.) | c_{Ag}^{\pm} (MC) |
|-------|------------------------------|----------------------------|
| 600 | $\sim 0 / \sim 1$ | 0.004/0.97 (± 0.01) |
| 700 | $\sim 0 / 0.98$ | 0.004/0.96 (± 0.01) |
| 750 | $\sim 0 / 0.98$ | 0.004/0.96 (± 0.01) |
| 800 | 0.007/0.96 | 0.004/0.95 (± 0.01) |
| 850 | 0.007/0.96 | 0.004/0.95 (± 0.01) |
| 900 | 0.015/0.93 | 0.009/0.94 (± 0.01) |

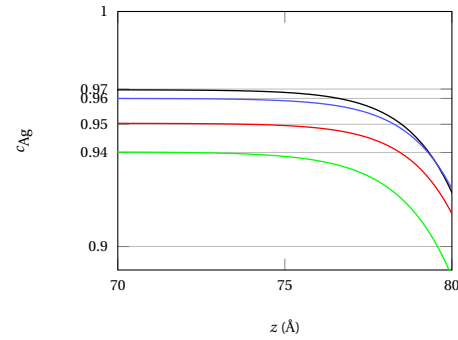


TABLE 4.2 – Fractions atomiques d'équilibre c_{Ag}^{\pm} (hors interfaces), et valeurs associées du paramètre α . Comparaison entre les valeurs du diagramme de phase expérimental et les simulations Monte Carlo. À droite, zoom sur les concentrations d'équilibre utilisées dans le tableau. — : $T = 600$ K, — : $T = 700$ K, — : $T = 800$ K et — : $T = 900$ K.

Il convient de noter que l'étude a été réalisée dans la direction cristallographique (100) uniquement. Il nous est donc impossible d'estimer l'anisotropie de ces constantes d'interface selon les directions cristallines. Pour être tout à fait exhaustif, il serait en effet nécessaire de prospector les directions (110) et (111). Par analogie avec les études précédentes [92], il semble que cette anisotropie puisse être négligée dans la suite de l'étude.

4.2 Détermination des paramètres d'irradiation Γ et R

Une fois les paramètres thermodynamiques du système AgCu déterminés, il convient de mener une étude hors équilibre pour calculer les paramètres d'irradiation. Afin d'estimer l'impact de l'irradiation sur la microstructure de AgCu, il semblerait logique d'adapter ici l'algorithme de dynamique moléculaire développé pour la détermination de κ . Malheureusement, les énergies en jeu dans les irradiations aux ions (de l'ordre du MeV dans cette étude) génèrent des cascades de grande étendue spatiale, ce qui nécessiterait une taille de boîte de simulation beaucoup plus importante que celle requise dans l'étude de la relaxation du matériau, associée à des temps de calculs disproportionnés dans le cadre de cette étude. Nous avons donc opté pour une approche de type BCA (*Binary Collision Approximation* [93, 94]), des travaux précédents [95] ayant montré que de telles simulations semblaient correspondre aux simulations de dynamique moléculaire pour des projectiles de faibles énergies cinétiques, (quelques dizaines de keV).

4.2.1 Présentation de la méthode

Nous avons choisi le programme BCA MARLOWE [96, 97, 98, 99, 100, 101], dont l'intérêt premier est de pouvoir simuler les termes Γ et R sur une grande plage d'énergies du projectile (supérieure au MeV), pour des temps de calculs acceptables, tout en tenant compte de la structure cristalline du matériau (contrairement à SRIM par exemple). L'introduction de la structure cristalline permet en effet de modéliser des phénomènes tels les séquences de collisions linéaires (*Linear Collision Sequences*) et la canalisation (ou *channeling*) [102], absents dans les matériaux amorphes.

Pour simuler des cascades générées par des ions de grande énergie (quelques MeV), nous avons explicitement pris en compte les pertes d'énergie inélastique (subroutine développée par C. Ortiz (CIEMAT)). Enfin, nous avons développé une routine informatique pour obtenir explicitement Γ et la forme de $p_R(r)$ à partir de nos simulations. Les simulations sont réalisées sur l'alliage AgCu massif désordonné Ag₅₀Cu₅₀ de paramètre cristallin et de masse volumique fournies tableau 4.3 avec tous les autres paramètres utilisés dans les simulations. Le calibrage complet de MARLOWE est présenté en annexe C.2.

L'alliage est modélisé par un polycristal semi-infini de surface orthogonale à la direction des ions incidents. Pour mimer le polycristal, le programme effectue à chaque tir statistique une rotation aléatoire de la structure cristalline. Les angles utilisés pour désaxer le réseau sont choisis de manière à ce que les cristallites ainsi simulées contiennent une centaine de sites et s'étendent sur 3 ou 4 nm. La loi de déplacement p_R et le nombre d'atomes déplacés résultent de moyennes sur un nombre maximum de tirs statistiques. Cette nécessité d'une bonne statistique est en effet la pierre angulaire de l'hypothèse de mélange ionique introduite dans le chapitre 2 (voir le paragraphe 2.2), selon laquelle tout point de la cascade est lui même le siège d'une sous-cascade. Les ions utilisés, leur énergie et le

4.2 Détermination des paramètres d'irradiation Γ et R

| a_0 (Å) | ρ (g cm ⁻³) | R_{cap} ($\times a_0$) | H_V^f (eV) | H_V^r (eV) | E_{cut} (eV) | p_{cut} ($\times a_0$) | E_d (eV) |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|-----------------------------------|------------|
| 3.844 | 10.02 | $\sim 2-2.5$ | 1.16/1.26 | 0.12/0.13 | 1.0 | 0.42 | 25/25 |

TABLE 4.3 – Données physiques et paramètres utilisés dans MARLOWE pour AgCu. R_{cap} : rayon de recapture des paires de Frenkel, H_V^f (et H_V^r) : enthalpie de formation d'une lacune utilisée comme énergie de cohésion des atomes du réseau (resp. au sein d'une séquence de collisions linéaire), E_{cut} : énergie de coupure en deçà de laquelle les calculs s'arrêtent, et p_{cut} un paramètre d'impact de coupure au delà duquel les atomes voisins ne sont pas pris en compte dans le calcul de la collision. E_d est l'énergie de déplacement de SRIM, nécessaire à la formation d'une paire de Frenkel stable.

nombre de tirs statistiques sont présentés tableau 4.4.

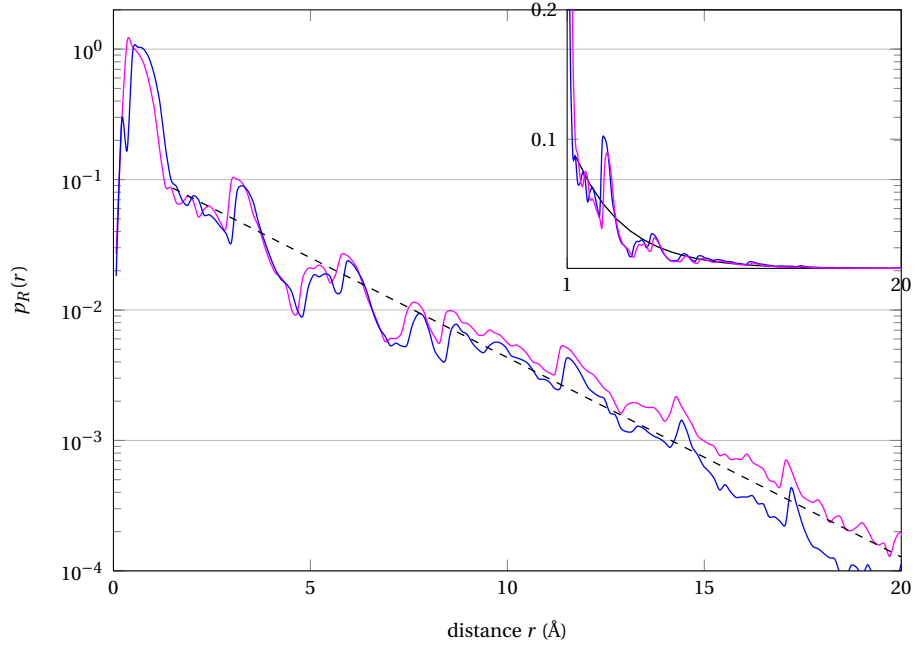
| ion incident | He | Ne | Ar | Kr |
|------------------|-------|-----|-----|------|
| énergie (keV) | 62 | 270 | 500 | 1000 |
| N_{tir} | 10000 | 500 | 200 | 50 |

TABLE 4.4 – Types d'ions, énergies incidentes et nombre de tirs statistiques N_{tir} utilisés pour nos simulations.

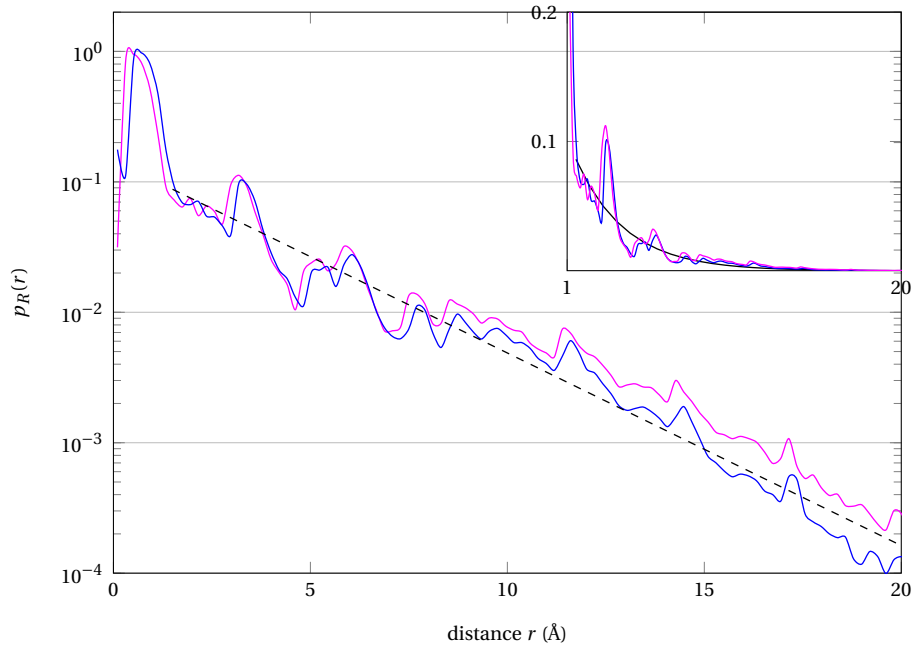
4.2.2 Simulation par MARLOWE de l'irradiation de AgCu par différents ions

À l'issue des calculs, nous avons obtenu la loi de déplacements atomiques p_R . Celle-ci est présentée figure 4.7 dans les cas de Ar (500 keV) et Kr (1 MeV) dans Ag₅₀Cu₅₀. La figure confirme que la loi de déplacement atomique p_R présente une décroissance exponentielle, au moins sur les petits déplacements (< 20 Å) associés aux mouvements atomiques dans les sous-cascades. Un tel résultat est cohérent avec la description des sous-cascades au sein du mélange ionique. Il convient de faire une remarque sur le pic de très petits déplacements (< 2 Å). Celui-ci correspond aux atomes déplacés d'une distance inférieure au rayon de recombinaison, et sont donc laissés de côté car ils n'ont pas de réalité physique. Les autres pics sont quant à eux dus aux différentes couches cristallines, car les déplacements d'un voisin à l'autre le long d'une rangée atomique sous forme de séquences de remplacements (chaque atome éjecte son voisin pour prendre sa place) sont peu coûteux en énergie.

La fréquence de déplacements atomiques pour un flux incident donné est quant à elle calculée à partir du nombre d'atomes déplacés par cascade N_d , ainsi que de la profondeur moyenne L_{casc} des cascades (voir le paragraphe 2.2.1 du chapitre 2 sur le modèle de mélange ionique). Pour chaque cascade, cette profondeur est obtenue en laissant de côté certains événements rares, qui tendent à surestimer L_{casc} , et donc à sous-estimer Γ . Nous présentons aussi la section efficace de déplacement σ^d , car cette quantité est indépendante de Φ , et elle est donc propre à la cascade : $\sigma^d \equiv [N_d V_{\text{maille}}] / [N_{\text{maille}} L_{\text{casc}}]$.



(a) Ions Ar (500 keV)



(b) Ions Kr (1 MeV)

FIGURE 4.7 – Irradiation induite par des ions Ar (500 keV) (en haut) et Kr (1 MeV) (en bas). Probabilité (ordonnée) pour un atome Ag (—) et Cu (—) dans $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$ (polycristal) de se déplacer d'une distance r (abscisse) depuis sa position initiale (point de collision), obtenue avec le programme MARLOWE, ajustements exponentiels associés (—), valables sur la plage de profondeur comprise entre 2 et 20 Å ($\rho \sim 0.97$). $R = 2.91 \text{ Å} \pm 0.005$ pour Ar et $R = 3.04 \text{ Å} \pm 0.005$ pour Kr. Moyennes sur 500 et 100 tirs respectivement.

En parallèle du nombre d'atomes déplacés N_d par cascades, il est aussi possible d'extraire le nombre de paires de Frenkel N_V générées, sans prise en compte de la destruction d'une fraction des défauts ponctuels par recombinaison thermique lacunes-interstitiels notamment. N_V et la section efficace de création de paires de Frenkel, $\sigma^V \equiv [N_V V_{\text{maille}}] / [N_{\text{maille}} L_{\text{casc}}]$ seront utilisés dans la détermination de la mobilité sous irradiation.

Globalement, les résultats présentés dans le tableau 4.5 sont en accord avec les résultats de dynamique moléculaire de la littérature [95], malgré l'importante simplification de l'approximation par collisions binaires. Il apparaît ensuite clairement que les ions He ont un comportement très différent des autres ions testés, en raison de leur faible masse. Nous observons que pour une profondeur équivalente de cascade de déplacements, le nombre particulièrement faible d'atomes mis en mouvement a pour conséquence une fréquence de déplacements atomiques quasi nulle : la cascade de déplacements semble diluée, comme le suggère la faible décroissance de la loi exponentielle dans ce cas. L'impact sur la microstructure sera donc faible. En dehors des ions Hélium, les fonctions p_R extraites des simulations pour les trois autres ions sont relativement proches, avec des valeurs de R de l'ordre de 3 Å. C'est néanmoins l'ion le plus lourd, à savoir l'ion Krypton, qui présente la plus grande section efficace de déplacements [103], à l'origine de la valeur la plus élevée de Γ (2.5 s^{-1} pour $\Phi = 1.21 \times 10^{13} \text{ ion.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Une telle fréquence de déplacements s'avère très proche d'une des rares valeurs disponibles dans la littérature [104] pour les ions Krypton de même énergie incidente : $\Gamma_{\text{exp}} = 2.8 \text{ s}^{-1}$.

| Ion | L_{casc} (Å) | R (Å) | N_d (1/ion) | σ^d (Å ²) | Γ (s ⁻¹) | N_V (1/ion) | σ^V (Å ²) |
|------------|-----------------------|-----------------|---------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------------------------|
| He 62 keV | 1705 | 1.68 ± 0.05 | 300 | 2.50 | 0.0018 | 50 | 4.16×10^{-1} |
| Ne 270 keV | 1142 | 2.78 ± 0.05 | 55700 | 6.93×10^2 | 0.48 | 2840 | 3.53×10^1 |
| Ar 500 keV | 1225 | 2.91 ± 0.05 | 135 000 | 1.56×10^3 | 1.1 | 7920 | 9.18×10^1 |
| Kr 1 MeV | 1221 | 3.04 ± 0.05 | 301 000 | 3.50×10^3 | 2.5 | 19500 | 2.27×10^2 |

TABLE 4.5 – Taille moyenne des cascades L_{casc} , déplacement moyen dans les sous-cascades R , nombre de déplacements N_d , nombre de paires de Frenkel N_V , section efficace de déplacements σ^d et de création de lacunes σ^V , et fréquence de déplacements Γ pour différents ions et un flux $\Phi = 1.21 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Résultats obtenus avec MARLOWE (moyenne sur 10000 tirs pour He, 1000 pour Ne, 500 pour Ar et 100 pour Kr).

4.3 Couplage du paramètre d'ordre avec le champ élastique

L'étude de la formation de précipités et leur évolution peut se décrire par la théorie de germination (modèle Lifshitz-Slyozov-Wagner). Dans ce cadre, l'interface est très fine et statique. Il est ensuite

1. Résultats extraits de [95]

possible d'introduire le mécanisme de diffusion. La résolution de l'équation d'évolution des interfaces se révèle cependant ardue, car chaque précipité interagit avec les autres, ce qui met en jeu une énergie d'interaction élastique entre précipités dont l'estimation est complexe. L'approche du champ de phase contourne cette difficulté, en étudiant l'évolution des ondes de concentration (ou du paramètre d'ordre). Le calcul du champ de concentration permet en effet d'introduire naturellement les interfaces, qui ne sont plus fines, mais diffuses, d'épaisseur quelques ξ . Dans cette approche, seule la connaissance de l'énergie élastique entre atomes dilués doit être connue. Pour des précipités cohérents, ce calcul a été réalisé par Khatchaturyan.

Le paramètre de maille du cuivre est de 0.36 nm contre 0.41 nm pour l'argent. L'existence de domaines spatiaux riches en argent dans une matrice de cuivre va donc induire un champ de déformation de l'ordre de $\zeta = (a_0^{\text{Ag}} - a_0^{\text{Cu}})/a_0^{\text{Cu}} \sim 13 \%$, susceptible de générer un couplage entre le champ de déformation ζ et le champ de composition défini par le paramètre d'ordre η . La description au plus bas ordre du couplage est du type $\eta\zeta$, comme $\eta \in \Gamma_1$ selon le formalisme de Landau. La densité d'énergie libre totale de Landau peut donc s'écrire :

$$f_{\text{tot}}(\eta, \zeta) = f_h(\eta) + \delta\eta\zeta + E_{\text{el}}(\epsilon), \quad (4.3.1)$$

où δ est un paramètre phénoménologique, et $E_{\text{el}}(\epsilon)$ représente l'excès d'énergie élastique due à la présence d'un champ de déformation total. Dans l'hypothèse de l'élasticité linéaire, et en supposant que les constantes d'élasticité c_{ijkl} n'évoluent pas avec la concentration en argent, nous pouvons écrire l'énergie de déformation élastique comme :

$$E_{\text{el}}(\epsilon) = \int_{\Omega} \frac{1}{2} c_{ijkl} \epsilon_{kl}^2(\mathbf{x}, t) d\Omega, \quad (4.3.2)$$

où les constantes d'élasticité c_{ijkl} sont fournies tableau 4.6 :

| | c_{11} | c_{12} | c_{44} |
|----|----------|----------|----------|
| Ag | 168 | 121 | 75 |
| Cu | 124 | 94 | 46 |

TABLE 4.6 – Constantes élastiques utilisées pour Ag et Cu. Les constantes élastiques de l'alliage AgCu sont obtenues par une moyenne des constantes de Ag et Cu (en GPa et en notation de Voigt).

Pour l'alliage AgCu, les constantes élastiques sont obtenues par une moyenne arithmétique des constantes élastiques de Ag et Cu présentées. Une telle approche pour le calcul des c_{ij} (en notation de Voigt) peut se justifier initialement, mais devient caduque dès que des précipités de cuivre se forment. Il est possible d'estimer les c_{ij} pour la microstructure, en calculant $c_{\text{Voigt}} = \sum_i c_i c_{ij}$ et $c_{\text{Reuss}} = [\sum_i c_i c_{ij}^{-1}]^{-1}$. Pour différentes concentrations variant de 30 % à 70 %, nous avons calculé c_{Voigt} et c_{Reuss} . Leur variation est de l'ordre de 2 % sur cette gamme de concentration. Ce point justifie que la

microstructure n'impacte pas les constantes élastiques, ce qui valide notre hypothèse de moyenne arithmétique pour le calcul des c_{ij} . La minimisation de la densité d'énergie libre conduit à :

$$\frac{\partial f_{\text{tot}}}{\partial \epsilon} = 0 \Leftrightarrow c_{ijkl} \epsilon_{kl}(\mathbf{x}, t) = -\delta \eta(\mathbf{x}, t) \Leftrightarrow c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}(\mathbf{x}, t) = -\delta \eta(\mathbf{x}, t), \quad (4.3.3)$$

où u_k est la composante k du champ de déplacement \mathbf{u} associé au vecteur \mathbf{x} . L'écriture de l'équilibre mécanique conduit à :

$$\nabla \cdot \underline{\underline{\sigma}} = 0 \Rightarrow c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j}(\mathbf{x}, t) = -\delta \frac{\partial \eta}{\partial x_j}. \quad (4.3.4)$$

Cette équation est analogue à l'équation de Khatchaturyan [105] décrivant l'évolution d'un champ de déplacement induit par un atome de taille différente, et formant une solution solide dans une structure cubique. L'insertion de tels atomes conduit à imposer un tenseur de déformation du type $\epsilon_{ij}^\circ = (da/(adc)) \eta$. Des études de mélange ionique sur AgCu ont permis d'obtenir une mesure expérimentale de $da/(adc)$ [106]. Par identification, nous obtenons donc : $\delta = c_{ijkl}^{-1} (da/(adc)) \delta_{kl}$. Par conséquent, l'énergie libre totale peut se réécrire :

$$f_{\text{tot}}(\eta) = f_h(\eta) + E(\epsilon^{\text{el}}(\eta)), \quad \epsilon_{ij}^{\text{el}} = \epsilon_{ij} - \epsilon_{ij}^\circ, \quad (4.3.5)$$

où le tenseur ϵ_{ij}° est l'état de référence associé à une absence de contrainte. Il est dû à l'incohérence des paramètres de maille de l'argent et du cuivre. Imposer aux constantes élastiques c_{ijkl} de ne pas dépendre de la concentration et donc du paramètre d'ordre n'est pas une contrainte forte. En effet, il est possible de résoudre l'équation 4.3.4 de manière itérative [107].

La seconde hypothèse forte dans cette étude est de supposer que les précipités hétérogènes formés le sont de manière cohérente. La différence relative de paramètre de maille entre un atome de cuivre et un atome d'argent étant de l'ordre de 13 %, une telle approche est discutable. En effet, des dislocations créées à l'interface cuivre/argent pour compenser un tel désaccord conduisent à une interface semi-cohérente. L'apparition de telles dislocations impose en fait un rayon critique de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, jamais atteint sous irradiation comme nous le verrons dans le chapitre 5. Une telle analyse qualitative nous impose donc de supposer que le précipité riche en argent reste cohérent avec la matrice. L'application de l'analyse de Khatchaturyan pour l'étude des précipités cohérents dans une matrice [105] permet alors d'écrire l'énergie élastique comme :

$$E_{\text{el}} = E_{\text{el}}^\circ + \Delta E_{\text{el}}, \text{ tel que } E_{\text{el}}^\circ = \frac{1}{2} V (\Xi(\mathbf{n}) - \langle \Xi(\mathbf{n}) \rangle) \bar{c}(1 - \bar{c}), \quad (4.3.6)$$

où E_{el}° est indépendante du paramètre d'ordre et :

$$\Xi(\mathbf{n}) = \frac{da}{adc} \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}} (n_i c_{11kk}^{-1}(\Delta) n_k) = \frac{da}{adc} \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}} \Psi(\mathbf{n}). \quad (4.3.7)$$

Les coefficients c_{ij} sont les constantes élastiques d'un cristal de réseau cubique face centré et $n_i = k_i / \| \mathbf{k} \|$ avec \mathbf{k} un vecteur du réseau réciproque, et Δ le terme d'anisotropie ($\Delta = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$) pour un réseau cubique. Enfin,

$$\langle \Psi(\mathbf{n}) \rangle = \frac{1}{4\pi} \iint \Psi(\mathbf{n}) \sin(\phi) d\phi d\theta, \quad \mathbf{r} = (\cos(\theta) \sin(\phi), \sin(\theta) \sin(\phi), \cos(\phi)) \quad (4.3.8)$$

correspond à la moyenne sur la sphère unité de $\Psi(\mathbf{n})$. Il est aussi possible de calculer sous l'hypothèse des précipités cohérents le changement d'énergie élastique dû aux interactions entre solutés. Ce terme s'écrit :

$$\langle \Delta E_{el} \rangle = - \int \frac{1}{2} \left(\frac{da}{adc} \right)^2 \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}} \sum_{\mathbf{k}} [\Psi(\mathbf{n}) - \langle \Psi(\mathbf{n}) \rangle] \langle |\Delta \hat{\eta}(\mathbf{k})|^2 \rangle dV, \quad (4.3.9)$$

où $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne sur les différentes configurations. En négligeant les termes de $\Delta \hat{\eta}(\mathbf{k})$ associés à l'ordre à courte portée, et donc en ne conservant que les composantes $\Delta \hat{\eta}(\mathbf{k})$ telles que $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$, puis en réalisant une approche de type champ moyen sur ces composantes [105], il vient :

$$\langle |\Delta \hat{\eta}(\mathbf{k}, t)|^2 \rangle \underset{\text{champ moyen}}{=} \langle |\Delta \hat{\eta}(\mathbf{k}, t)|^2 \rangle = |\hat{\eta}(\mathbf{k})|^2, \quad (4.3.10)$$

où $\Delta \eta$ est le terme de Landau associé à $\hat{\eta}(\mathbf{k}, t)$. L'introduction des effets élastiques conduit donc à modifier la densité d'énergie libre de Landau d'un terme proportionnel à $|\hat{\eta}(\mathbf{k}, t)|^2$, ce qui revient à multiplier le terme a_2 par l'amplitude associée $\Xi(\mathbf{k})$ définie par :

$$\left[1 - \frac{1}{2} \frac{\Omega}{A(T - T_c)} \left(\frac{da}{adc} \right)^2 \frac{(c_{11} + 2c_{12})^2}{c_{11}} (\Psi(\mathbf{n}) - \langle \Psi(\mathbf{n}) \rangle) \right]. \quad (4.3.11)$$

L'existence de ce facteur conduit à introduire une seconde source d'anisotropie dans le calcul de $\hat{\eta}(\mathbf{k}, t)$, et donc de l'évolution de la microstructure. Afin d'en quantifier l'importance dans le composant AgCu, nous avons calculé le courbe d'isovaleurs de $\Xi(\mathbf{n}) - \langle \Xi \rangle = \Xi(\theta, \phi) - \langle \Xi \rangle$ présentées figure 4.8.

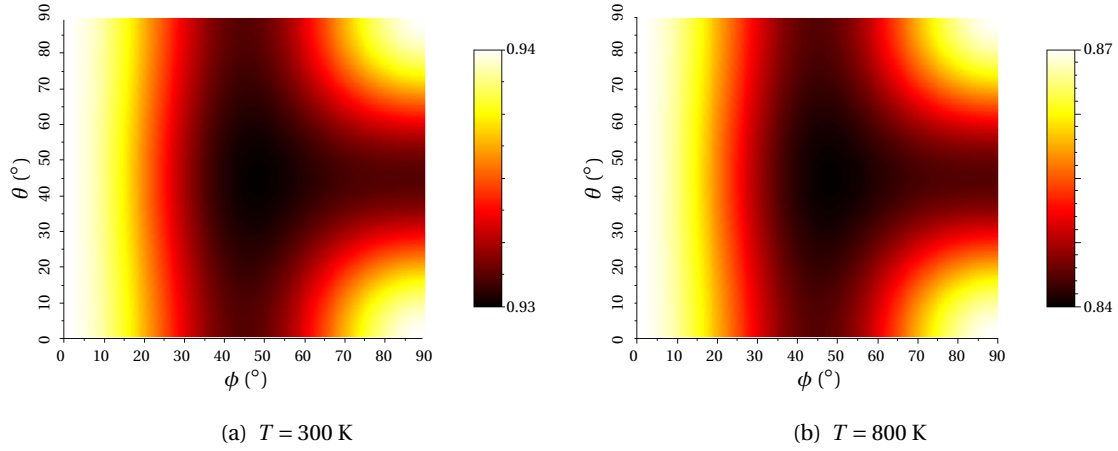


FIGURE 4.8 – Surface d'isovaleurs de l'énergie élastique $\langle \Delta E_{el} \rangle$, calculée en fonction de θ et ϕ pour une concentration moyenne de 0.5 en argent. À gauche : $T = 300$ K, à droite $T = 800$ K.

Il apparaît que les directions (111) sont les plus molles. La courbe d'isovaleurs de l'énergie $\langle \Delta E_{el}(\phi, \theta) \rangle$ à 300 K (figure 4.8(a)) présente des variations inférieures à 5 %. Lorsque la température augmente, l'anisotropie augmente aussi pour devenir importante près de la température critique. Cependant, sur la plage de température sur laquelle les expériences sont réalisées (température comprise en 300 K et 800 K), cette anisotropie peut être considérée comme négligeable, en vertu de quoi elle ne sera pas prise en compte dans la suite de l'étude.

4.4 Calcul de la mobilité de AgCu

Le dernier paramètre du modèle est la mobilité atomique qui détermine l'échelle de temps. Hors irradiation, la diffusion thermique est l'unique mécanisme alimentant le flux de matière le long des lignes du champ de gradient de potentiel chimique, et elle détermine complètement la cinétique du système. Notons que le composé AgCu étant de réseau cubique face centré, la mobilité se réduit à un scalaire et n'est pas cause d'anisotropie. Hors irradiation, de nombreuses mesures expérimentales des coefficients de diffusion isotopique [108] permettent de calculer la mobilité moyenne. Sous irradiation, cette mobilité est fortement affectée par la surconcentration en défauts ponctuels induite au sein des cascades de déplacements. Pour estimer cette augmentation de la mobilité sous irradiation, nous faisons appel à un modèle très simple, où la mobilité est fonction des concentrations en paires de Frenkel obtenues à partir des simulations BCA (tableau 4.4).

Ce modèle simple repose sur la séparation des effets d'irradiation. Les collisions atomiques responsables de déplacements des atomes d'argent et de cuivre sont décrites par le terme source $\Gamma(p_R - \delta) * \eta$. La génération de défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) et complexes (cavités, dislocations etc.)

produits dans la cascade de déplacements n'est pas incluse dans une telle description, mais elle est traitée de manière indépendante. Ces défauts sont responsables d'une augmentation de la diffusion des atomes d'argent et de cuivre, et participent ainsi à l'augmentation de la mobilité. L'existence de défauts étendus conduit quant à elle à favoriser la destruction des défauts ponctuels et à modifier la microstructure. Afin de poursuivre l'analyse de la microstructure sous irradiation, nous réalisons une hypothèse forte dite de « cinétique chimique » [4], qui consiste à supposer que les défauts ponctuels diffusent sur une échelle de temps plus rapide que le temps de diffusion des atomes d'argent et de cuivre (mais plus lente que celle des déplacements balistiques). De plus, nous supposons que les défauts étendus produits dans une cascade de déplacements n'évoluent pas sur ces deux échelles de temps. Une telle hypothèse permet de découpler les équations d'évolution des défauts ponctuels et de la microstructure.

4.4.1 La mobilité hors irradiation

Selon l'approche suivie dans le chapitre 2 (voir 2.1.43), la mobilité s'écrit pour AgCu :

$$M^{\text{th}} = \frac{\bar{c}(1 - \bar{c})}{k_B T} \left[c_{\text{Ag}} D_{\text{Cu} \rightarrow \text{AgCu}}^* + (1 - c_{\text{Ag}}) D_{\text{Ag} \rightarrow \text{AgCu}}^* \right] \equiv \frac{\bar{c}(1 - \bar{c})}{k_B T} \tilde{D}, \quad (4.4.1)$$

où \bar{c} est la fraction atomique moyenne en argent, \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion chimique, et $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{AgCu}}^*$ et $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{AgCu}}^*$ sont les coefficients de diffusion isotopiques de l'argent (resp. le cuivre) dans l'alliage AgCu. Cette expression de la mobilité fait apparaître une dépendance vis-à-vis de la concentration en argent, dont la prise en compte dans notre approche en complexifie considérablement la résolution. Dans l'optique de contourner cette difficulté, nous introduisons ici une simplification consistant à remplacer dans 4.4.1 les coefficients de diffusion isotopique dans l'alliage par les coefficients de diffusion d'une espèce dans elle-même : $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}}^*$ et $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}}^*$. Une telle simplification se justifie *a priori* par l'idée qu'en dehors des interfaces entre précipités, les concentrations en espèces sont fixées par les limites de solubilité où l'alliage y est faiblement concentré en une des deux espèces. Concernant la diffusion des atomes d'argent par exemple, cela revient à considérer que $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{AgCu}}^* \simeq D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}}^*$. Pour tester cette simplification, nous comparons $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{AgCu}}^*$ pour des concentrations faibles en cuivre à $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}}^*$ figure 4.9(a). L'ensemble de ces coefficients suit une loi d'Arrhenius : $D^* = D_0 \exp[-E_a/(k_B T)]$, dont les coefficients, d'origine expérimentale, sont extraits de la littérature [27, 108, 109] et présentés dans le tableau 4.7 :

| | D_0 (cm ² .s ⁻¹) | E_a (eV) |
|---|---|------------|
| $\text{Cu}^* \rightarrow \text{Cu}$ | 0.468 | 2.04 |
| $\text{Ag}^* \rightarrow \text{Ag}$ | 0.62 | 1.96 |
| $\text{Ag}^* \rightarrow \text{Ag}_{98.32}\text{Cu}_{1.68}$ | 0.07 | 1.76 |
| $\text{Ag}^* \rightarrow \text{Ag}_{91.85}\text{Cu}_{8.15}$ | 0.04 | 1.66 |

TABLE 4.7 – Loi d'Arrhenius pour les coefficients de diffusion isotopiques. D_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a une énergie d'activation de la diffusion. Données expérimentales issues de la littérature [27, 108, 109].

Les droites sont proches à haute température ($T > 900$ K). De plus, l'écart à basse température entre ces deux coefficients revêt peu d'importance, étant donné que la contribution de l'irradiation à la diffusion sera de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la mobilité par diffusion thermique, ce qui aura pour effet de rendre le système irradié peu sensible à cet écart. Comme nous ne disposons d'aucunes données expérimentales sur $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{AgCu}}^*$, nous admettons que le constat reste le même pour le cuivre : $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{AgCu}}^* \sim D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}}^*$.

Ensuite, notre étude doit être capable de décrire la diffusion sous irradiation. Ainsi, plutôt que d'utiliser les coefficients expérimentaux $D_{\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}}^*$ et $D_{\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}}^*$ définis tableau 4.7, qui sont des coefficients d'équilibre non valables sous irradiation, nous utilisons une définition plus générale, fondée sur l'idée que les défauts ponctuels sont les principaux vecteurs de diffusion dans les métaux [55]. Les coefficients de diffusion des espèces dans elles-mêmes sont ainsi directement reliées aux coefficients de diffusion des défauts ponctuels et à la fraction atomique en défauts :

$$D_{V,I}(T) = D_0^{V,I} \exp \left[-\frac{H_{V,I}^m}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{S_{V,I}^m}{k_B} \right], \quad c_{V,I}^{\text{eq}}(T) = \exp \left[-\frac{H_{V,I}^f}{k_B T} \right] \exp \left[\frac{S_{V,I}^f}{k_B} \right], \quad (4.4.2)$$

où $H_{V,I}^m$ et $S_{V,I}^m$ sont respectivement les enthalpies et entropies de migration des lacunes (V) et des interstitiels (I) dans Ag pur et Cu pur, et $c_{V,I}^{\text{eq}}(T)$ les concentrations en lacunes et interstitiels à l'équilibre thermodynamique (hors irradiation) définies par les enthalpies $H_{V,I}^f$ et entropies $S_{V,I}^f$ de formation de défauts ponctuels. Ces enthalpies et entropies de migration et de formation de défauts sont disponibles dans la littérature pour l'argent et le cuivre [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116]. Nous présentons les valeurs retenues pour notre étude tableau 4.10.

La formule 4.4.2 exprime l'idée selon laquelle une lacune et un interstitiel ne se formeront que s'ils reçoivent une énergie supérieure à leur enthalpie de formation, suite à quoi la diffusion des défauts sera activée pour une énergie supérieure à leur enthalpie de migration. Or, le tableau 4.10 montre clairement que les enthalpies de formation sont 3 fois plus importantes pour les interstitiels que pour les lacunes ($H_V^f \sim 1$ eV contre $H_I^f \sim 3$ eV), dans le cuivre comme dans l'argent. Un métal à l'équilibre présentera donc une concentration en lacunes de trois ordres de grandeur supérieure à

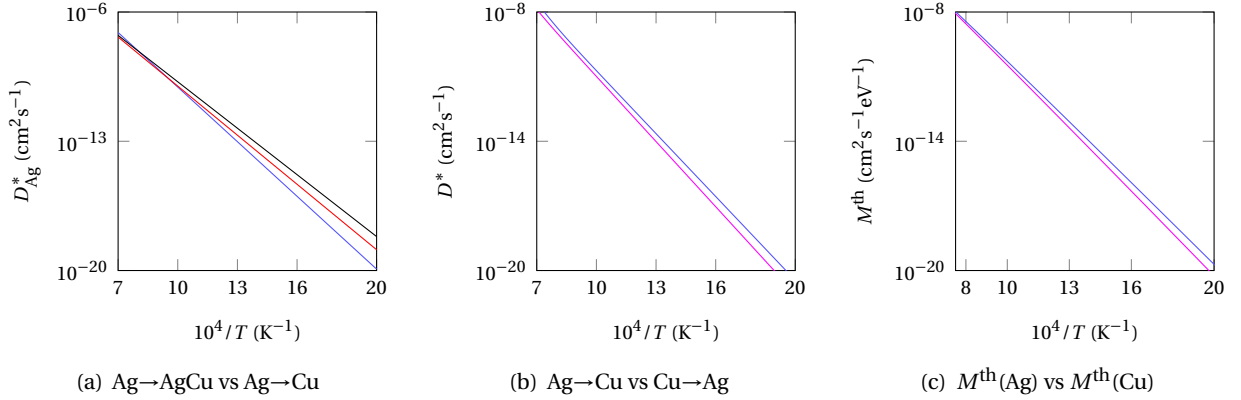


FIGURE 4.9 – À gauche : comparaison entre les coefficients de diffusion expérimentaux de Ag dans AgCu faiblement concentré en Cu (1.68 % de Cu — et 8.15 % de Cu —) et dans Ag pur (—) calculés avec les données du tableau 4.10. Au milieu : comparaison de $c_V^{eq} D_V$ pour l'argent (—) et le cuivre (—). À droite : comparaison des mobilités hors irradiation calculées avec les énergies et entropies de formation et de migration de Ag (—) et de Cu (—).

celle en interstitiels. Ajouté au fait que $D_0^I \ll D_0^V$, la contribution des interstitiels à l'équilibre, pour des température inférieures à 1000 K, sera toujours faible, d'où un mécanisme de diffusion lacunaire prédominant à basse température. Enfin, la figure 4.9(b) confirme la proximité de $c_V^{eq} D_V$ pour le cuivre et l'argent, due à la grande proximité des énergies de migration et de formation de lacunes et cuivre et d'argent. Cela nous fournit l'expression suivante pour la mobilité hors irradiation :

$$M^{th}(T) \simeq \frac{\bar{c}(1-\bar{c})}{k_B T} D_0^V \exp \left[\frac{S_V^m + S_V^f}{k_B} \right] \exp \left[-\frac{H_V^m + H_V^f}{k_B T} \right]. \quad (4.4.3)$$

où les entropies et enthalpies utilisées sont soit celles du cuivre, soit celles de l'argent, soit des valeurs moyennes. La figure 4.9(b) compare $M^{th}(T)$ selon qu'elle soit calculée avec les enthalpies et entropies du cuivre ou de l'argent. La grande proximité des deux courbes confirme notre analyse.

4.4.2 La mobilité sous irradiation

En se fondant sur l'idée évoquée en introduction, selon laquelle les défauts ponctuels produits sous irradiation diffusent sur une échelle de temps inférieure au temps de diffusion des atomes d'argent et de cuivre, il est possible de calculer la surconcentration en défauts ponctuels $\delta c_I^{irr} = c_I^{irr} - c_I^{eq}(T) \simeq c_I^{irr}$ et $\delta c_V^{irr} = c_V^{irr} - c_V^{eq}(T)$ induite par l'irradiation, par une approche de cinétique chimique. Cette approche considère que ces défauts évoluent seuls dans le volume de la cascade de déplacement, et n'interagissent qu'entre eux et avec la microstructure déjà formée. Sous irradiation, la concentration en interstitiels devient non négligeable, car ceux-ci sont formés de manière athermique. Ils doivent

1. Extrapolée de la valeur du cuivre
 2. formules approchées [117, 93]

| | Ag dans Ag | Cu dans Cu |
|---|--------------------|--------------------|
| H_V^f (eV) | 1.16 | 1.26 |
| H_I^f (eV) | 3.04 | 3.27 |
| S_V^f/k_B | 0.90 | 1.04 |
| S_I^f/k_B | 15 ¹ | 15 |
| H_V^m (eV) | 0.77 | 0.74 |
| H_I^m (eV) | 0.09 | 0.09 |
| S_V^m/k_B | 3.9 | 1.75 |
| S_I^m/k_B | 0.76 | 0.58 |
| D_0^V (cm ² .s ⁻¹) | 2 ² | 0.3 ² |
| D_0^I (cm ² .s ⁻¹) | 0.001 ² | 0.001 ² |

TABLE 4.8 – Enthalpies et entropies de formation et de migration de lacunes et d'interstitiels dans l'argent et le cuivre. Données numériques et expérimentales issues de la littérature [110, 111, 112, 113, 114, 115, 116].

donc être pris en compte. Il est donc avant tout nécessaire de vérifier l'hypothèse selon laquelle les coefficients de diffusion du cuivre et de l'argent sont comparables. Celle-ci a en effet été validée à l'équilibre, c'est-à-dire pour des fractions atomiques en défauts ponctuels fixées par les énergies de formations, ce qui n'est plus le cas ici. La figure 4.10 valide ce point sous irradiation, quelles que soient les concentrations en défauts, comme D_I et D_V du cuivre et de l'argent sont extrêmement proches. Une telle proximité s'explique simplement par des enthalpies de migrations équivalentes pour le cuivre (0.74 eV) et l'argent (0.77 eV). La figure met aussi en évidence la bien plus grande efficacité de la diffusion par voie interstitielle que par voie lacunaire, due à une barrière à la migration presque 10 fois plus basse pour les interstitiels de cuivre et d'argent ($H_I^m \sim 0.1$ eV) que pour les lacunes ($H_V^m \sim 0.8$ eV).

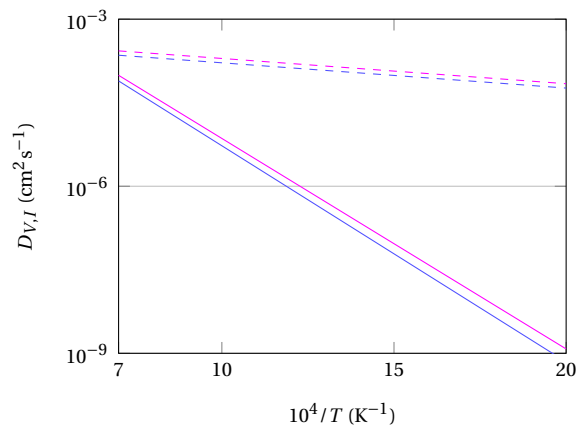


FIGURE 4.10 – Coefficients de diffusion des défauts ponctuels de Ag (V : — et I : - - -) et Cu (V : — et I : - - -), calculés avec les données du tableau 4.7

Comme pour l'étude hors irradiation, les coefficients D_I et D_V utilisés ici sont ceux du cuivre mais l'étude reste évidemment valable avec ceux de l'argent. La mobilité sous irradiation s'écrit alors :

$$M = M^{\text{th}}(T) + \frac{\bar{c}(1 - \bar{c})}{k_B T} [\delta c_V^{\text{irr}} D_V + \delta c_I^{\text{irr}} D_I]. \quad (4.4.4)$$

En vertu de l'hypothèse de cinétique chimique pour les défauts ponctuels produits sous irradiation, δc_I^{irr} et δc_V^{irr} vérifient les deux équation bilans suivantes [4] :

$$\begin{cases} \frac{d\delta c_I^{\text{irr}}}{dt} = \sigma^V \Phi - \frac{4\pi R_{\text{cap}}}{V_{\text{at}}} D_I \delta c_I^{\text{irr}} \delta c_V^{\text{irr}} - k^2 D_I \delta c_I^{\text{irr}} \\ \frac{d\delta c_V^{\text{irr}}}{dt} = \sigma^V \Phi - \frac{4\pi R_{\text{cap}}}{V_{\text{at}}} D_I \delta c_I^{\text{irr}} \delta c_V^{\text{irr}} - k^2 D_V \delta c_V^{\text{irr}}. \end{cases} \quad (4.4.5)$$

Ces deux équations rendent compte de la production de lacunes par l'irradiation via le terme $\sigma^V \Phi$ où $\sigma^V \propto N_{\text{Frenkel}}/L_{\text{casc}}$, L_{casc} étant la taille moyenne des cascades et N_{Frenkel} le nombre de paires de Frenkel créées par cascades (simulations MARLOWE), de la recombinaison mutuelle d'un taux $4\pi R_{\text{cap}}/V_{\text{at}} D_I^2$ des lacunes et des interstitiels produits, où R_{cap} est la distance entre une lacune et un interstitiel en dessous de laquelle ceux-ci s'annulent, et enfin de l'élimination des lacunes et des interstitiels sur les défauts étendus, comme les parois d'interphases entre précipités. La résolution de cette équation couplée permet d'obtenir l'état stationnaire caractérisé par δc_I^* et δc_V^* :

$$\begin{cases} \delta c_I^* = \sqrt{\frac{\sigma^V \Phi V_{\text{at}}}{4\pi R_{\text{cap}} D_I}} \sqrt{\frac{D_V}{D_I}} \\ \delta c_V^* = \sqrt{\frac{\sigma^V \Phi V_{\text{at}}}{4\pi R_{\text{cap}} D_I}} \sqrt{\frac{D_I}{D_V}}. \end{cases} \quad (4.4.6)$$

Il est intéressant de remarquer que l'introduction de puits sous forme de défauts étendus, conduit à désymétriser les concentrations de lacunes et d'interstitiels. En effet, comme $H_I^m \ll H_V^m$, les interstitiels sont beaucoup plus mobiles que les lacunes comme nous l'avons montré figure 4.10. Une plus forte proportion d'interstitiels que de lacunes est donc détruite au niveau des défauts étendus, et donc $\delta c_I^* \ll \delta c_V^*$. En injectant les expressions de δc_I^* et δc_V^* dans l'expression 4.4.4, il vient l'expression de la mobilité sous irradiation :

$$M(T, \Phi) = M^{\text{th}}(T) + \frac{2\bar{c}(1 - \bar{c})}{k_B T} \sqrt{D_0^V} \exp\left[\frac{S_V^m}{2k_B}\right] \sqrt{\frac{\sigma^V V_{\text{at}}}{4\pi R_{\text{cap}}}} \exp\left[-\frac{H_V^m}{2k_B T}\right] \Phi^{1/2}. \quad (4.4.7)$$

La figure 4.11(b) présente l'évolution de $M^{\text{th}}(T)$ et $M(T, \Phi)$ en fonction de la température, pour différents flux Φ variant de $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ à $10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Comme prévu, aux basses températures ($T < 900 \text{ K}$), la surconcentration en lacunes et en interstitiels produits de manière athermique par l'irradiation conduit à une forte augmentation de la mobilité par rapport à sa valeur d'équilibre. En revanche, pour

2. Cette expression du taux de recombinaison repose sur l'observation de la figure 4.10 selon laquelle $D_V \ll D_I$

des températures plus élevées, la diffusion est si rapide que la mobilité sous irradiation est analogue à celle hors irradiation, ce qui met en évidence les limites de notre séparation des échelles de temps pour le calcul des défauts ponctuels sous irradiation.

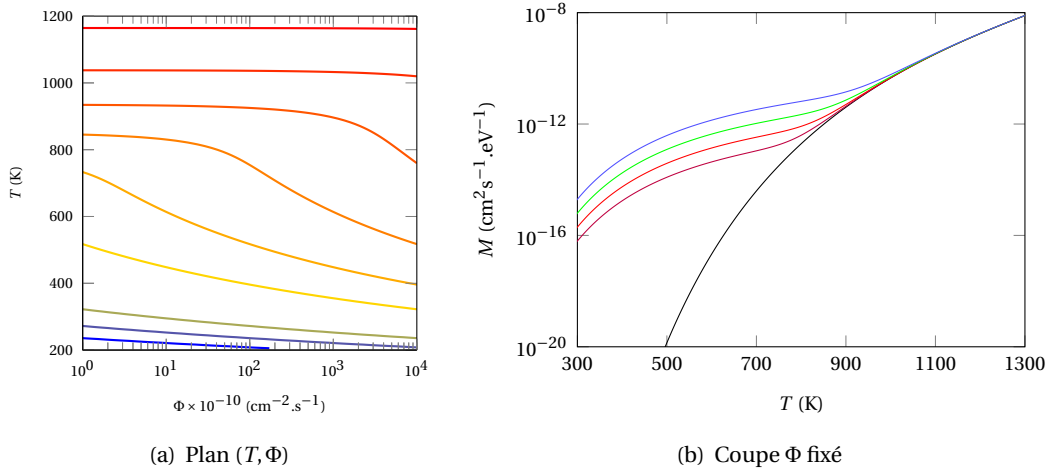


FIGURE 4.11 – À gauche : représentation par isovalues de la mobilité en fonction du flux d'ions Kr (1 MeV) et de la température dans AgCu. À droite : la même mobilité en fonction de la température pour différents flux : $\Phi = 0$ (—), $\Phi = 10^{10}$ (—), $\Phi = 10^{11}$ (—), $\Phi = 10^{12}$ (—), et $\Phi = 10^{13}$ (—) $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

4.4.3 Les échelles spatiales et temporelles

La détermination de la mobilité sous irradiation $M(\Phi, T)$, ainsi que la connaissance de tous les coefficients phénoménologiques permettent de calculer les différentes échelles de longueur (R , ξ et l_0), de temps (t_0), et d'intensité d'irradiation (Γ), caractérisant le composé AgCu. Il est ensuite possible de déterminer les unités réduites (α , λ , ϵ et W) en fonction des paramètres physiques que sont la température T et le flux Φ , puis d'appliquer l'intégralité du formalisme et des résultats du chapitre 3 pour étudier le comportement sous irradiation de AgCu. Ce travail est l'objet du prochain chapitre au sein duquel il précède les simulations GISAXS.

Il existe deux échelles d'espace pour les déplacements atomiques dans le système AgCu irradié (tableau 4.9 et figure 4.12). Celles-ci sont indépendantes du flux d'irradiation. La première est l'échelle associée à la diffusion l_0 hors irradiation (ou de manière équivalente ξ), de l'ordre de 1-2 Å à basse température, puis qui explose à haute température. La seconde est donnée par la taille moyenne des sous-cascades $R \sim 3.1$ Å pour les ions Krypton, associée aux déplacements générés par la phase balistique de la cascade d'irradiation, qui est indépendante du flux, mais aussi de la température.

Il est clair que R et l_0 sont du même ordre de grandeur, du moins jusqu'à 1200 K, température au dessus de laquelle ξ diverge, et le modèle de champ de phase n'est plus valable. Ainsi, les mécanismes balistiques et diffusifs agissent sur des échelles spatiales comparables. La portée équivalente de ces deux mécanismes rend possible la concurrence entre leurs effets. Le rapport R/l_0 est de l'ordre de 2 à

| T (K) | ξ (Å) | l_0 (Å) | R (Å) | α | $ \lambda $ |
|-------|-----------|-----------|---------|-----------------------|-----------------------|
| 300 | 1.50 | 1.36 | 3.1 | 4.99×10^{-1} | 2.40×10^{-1} |
| 800 | 2.28 | 2.10 | 3.1 | 4.76×10^{-1} | 2.21×10^{-1} |
| 1200 | 4.43 | 4.27 | 3.1 | 3.26×10^{-1} | 1.55×10^{-1} |

TABLE 4.9 – Échelles spatiales pour le système AgCu. l_0 et ξ : échelle spatiale de la diffusion hors irradiation, et R : échelle d'espace associée au mélange balistique (aux ions Krypton 1 MeV). Sont aussi présentées les deux grandeurs α et λ .

basse température, puis devient inférieur à 1 à haute température où les effets thermiques dominent les effets balistiques. Nous présentons figure 4.12 les grandeurs d'équilibre α et λ . α diminue fortement à haute température, en accord avec les limites de solubilité hors irradiation. L'asymétrie $\lambda \sim 0.2$ est quand à elle presque constante.

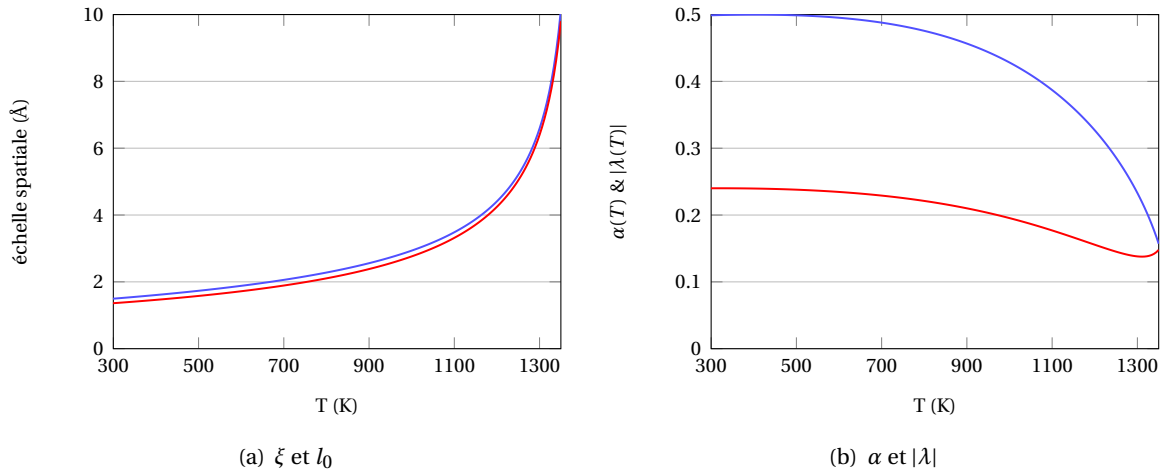


FIGURE 4.12 – À gauche : échelles spatiales l_0 (courbe rouge —) et ξ (courbe bleue —). À droite : paramètres adimensionnels α (courbe bleue —) et λ (courbe rouge —), en fonction de la température T pour AgCu.

Les deux échelles de temps sont t_0 , associée à la diffusion, et Γ^{-1} , associée au mélange balistique. Comme les autres propriétés du mélange balistique, Γ est indépendante de la température, car les effets balistiques agissent sur des temps très inférieurs à ceux de la diffusion. Le comportement de t_0 se déduit quant à lui directement de celui de la mobilité hors irradiation et sous irradiation (voir la discussion du paragraphe 4.4.2, la figure 4.13 et le tableau 4.10).

Enfin, les grandeurs réduites associées à l'intensité d'irradiation W , et à la variance des fluctuations thermique et d'irradiation ϵ , sont présentées figure 4.14 et tableau 4.11. Leur connaissance est de première importance, car elle est indispensable à l'utilisation du modèle de champ de phase et elle évalue l'impact relatif des différents mécanismes à l'œuvre. L'intensité réduite d'irradiation

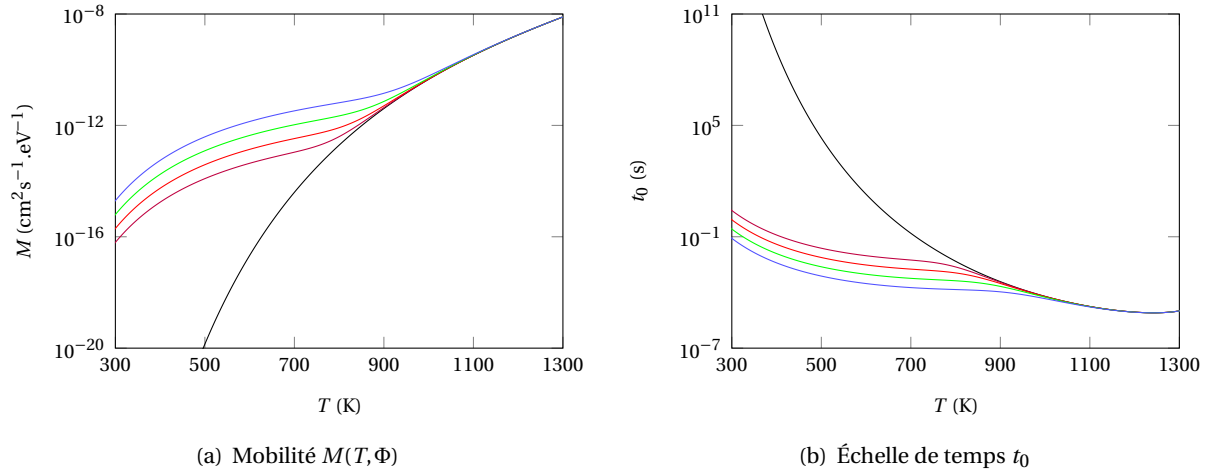


FIGURE 4.13 – À gauche : mobilité sous irradiation $M(T, \Phi)$ en fonction de la température pour différents flux : $\Phi = 0$ (—), $\Phi = 10^{10}$ (—), $\Phi = 10^{11}$ (—), $\Phi = 10^{12}$ (—), et $\Phi = 10^{13}$ (—) $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), et comparaison avec la mobilité hors irradiation M^{th} (—). À droite : échelle de temps t_0 définie par la mobilité sous irradiation, pour les mêmes flux.

| (a) Hors irradiation | | | (b) $\Phi \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | | |
|----------------------|--|-----------------------|--|-------------------|-----------------------|
| T (K) | \bar{M} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$) | t_0 (s) | \bar{M} ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{eV}^{-1}$) | Γ^{-1} (s) | t_0 (s) |
| 300 | 1.97×10^{-33} | 9.01×10^{16} | 1.94×10^{-16} | 4.0×10^1 | 6.70×10^{-1} |
| 800 | 1.95×10^{-13} | 5.23×10^{-3} | 8.27×10^{-13} | 4.0×10^1 | 1.13×10^{-3} |
| 1200 | 1.82×10^{-9} | 8.68×10^{-6} | 1.82×10^{-9} | 4.0×10^1 | 8.68×10^{-6} |

TABLE 4.10 – Échelles caractéristiques en temps pour le système AgCu hors et sous irradiation ($\Phi \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). t_0 est l'échelle associée à la diffusion et Γ^{-1} au mélange balistique.

$W \propto \Gamma / M(T, \Phi)$ permet de mettre en concurrence les deux effets opposés de l'irradiation, à savoir la tendance à homogénéiser le système, quantifiée par Γ , et la tendance à favoriser la séparation des espèces associée à l'augmentation de la mobilité sous irradiation $M(T, \Phi)$.

La figure 4.14(a) montre que W augmente avec le flux, mais décroît avec la température. Un tel impact de la température est lié à la forte augmentation de la mobilité due à la récréation de défauts par effet thermique, à tel point que W devient quasi nulle au dessus de 900 K. Concernant la variance réduite des fluctuations ϵ , la figure 4.14(b) fait clairement apparaître les deux contributions aux fluctuations que sont le bruit d'irradiation et le bruit thermique. Le premier est responsable de la forte augmentation de ϵ à basse température pour un flux Φ élevé, tandis que le second est responsable de l'explosion de ϵ au dessus de 900 K, si bien qu'à haute température, le système est complètement bruyé.

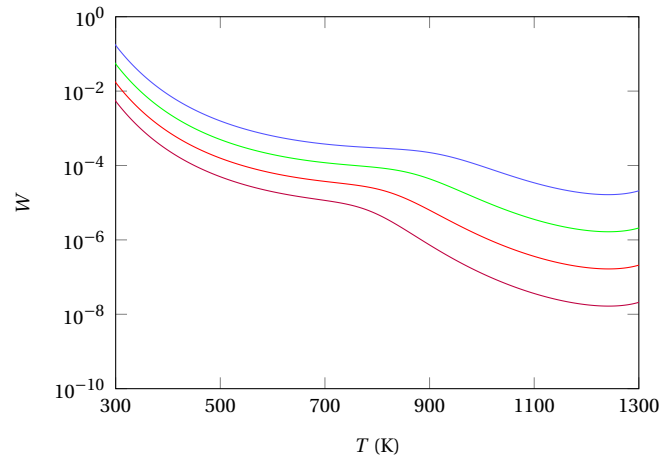
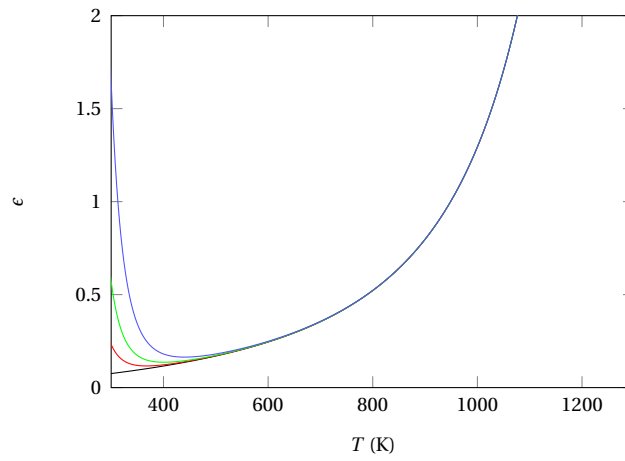
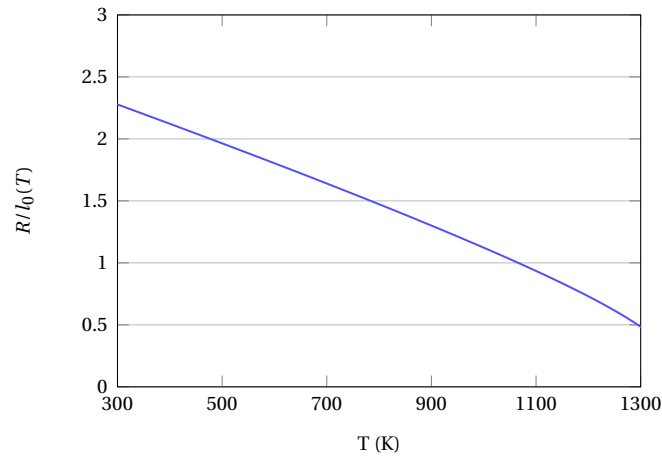

 (a) Intensité réduite d'irradiation W

 (b) Variance réduite du bruit ϵ

 (c) Rayon d'irradiation réduit R/l_0

FIGURE 4.14 – Intensité réduite d'irradiation W (en haut), variance réduite du bruit ϵ (au milieu) et rayon d'irradiation réduit $R/l_0(T)$ (en bas), pour AgCu soumis aux flux : $\Phi = 10^{10}$ (—), $\Phi = 10^{11}$ (—), $\Phi = 10^{12}$ (—), et $\Phi = 10^{13}$ (—) $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ d'ions Kr 1 MeV.

| T (K) | W | ϵ | R/l_0 |
|-------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 300 | 1.74×10^{-2} | 2.35×10^{-1} | 2.79 |
| 800 | 2.33×10^{-5} | 5.22×10^{-1} | 1.80 |
| 1200 | 1.79×10^{-7} | 5.11 | 0.89 |

TABLE 4.11 – *Variance réduite ϵ du bruit, intensité réduite W d'irradiation et taille moyenne réduite R/l_0 des sous-cascades, en fonction de la température pour le système AgCu soumis à une irradiation aux ions Krypton (1 MeV) de flux $\Phi \sim 10^{11}$ ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).*



Chapitre 5

De la simulation à l'expérience

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 5.1 La microstructure de l'alliage AgCu | 133 |
| 5.1.1 Pseudo-diagramme de phase sous irradiation dans le plan (Φ, T) | 134 |
| 5.1.2 Calcul de la fluence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire | 135 |
| 5.1.3 Limites de solubilité de AgCu sous irradiation | 136 |
| 5.2 Analyse de la microstructure par diffraction | 138 |
| 5.2.1 Principe de la méthode | 138 |
| 5.2.2 Détermination de l'intensité du faisceau diffracté | 139 |
| 5.2.3 Simulations GISAXS associées à deux microstructures | 143 |

La connaissance des coefficients phénoménologiques de Landau, ainsi que l'estimation de la mobilité, permettent de faire le lien entre les microstructures simulées dans l'espace adimensionné dépendant de 3 paramètres réduits « de contrôle » (λ, R, W), et la microstructure réelle du matériau, déterminée par les paramètres physiques ajustables, que sont la température et le flux d'irradiation. Ce dernier chapitre combine les résultats fournis par l'approche en champ de phase présentés au chapitre 3 et le saut d'échelle réalisé dans le chapitre 4, pour déterminer les flux et températures permettant d'obtenir des nodules dans l'alliage AgCu, et de prévoir les propriétés (taille des nodules, concentration etc.) de la microstructure ainsi formée. L'objectif final est ici la mise en place d'une simulation expérimentale de mesures de diffraction de type GISAXS sur le matériau AgCu irradié.

5.1 La microstructure de l'alliage AgCu

La connaissance des différents facteurs d'échelle en fonction du flux et de la température permet de décrire le pseudo-diagramme de phase sous irradiation en fonction des paramètres contrôlables lors d'une expérience : le flux et la température. Nous nous sommes focalisés sur l'impact de l'irradiation

d'un alliage AgCu par des ions Krypton de 1 MeV. Un tel choix est motivé par la nécessité de réaliser des cascades de déplacements de grande taille (> 100 nm), de manière à garantir une quantité de matière suffisante pour diffracter, et une concentration de défauts et d'atomes mus presque uniforme, comme l'illustre la figure 5.1(a). De plus, les simulations MARLOWE réalisées sur 50 tirs nous ont permis de vérifier que Γ variait peu sur la profondeur de la cascade ($\sim 150 - 200$ nm, voir figure 5.1(b)), et par suite d'estimer R et Γ . Selon notre analyse, $\Gamma = \sigma^d \Phi$ avec $\sigma^d = 35 \text{ nm}^2$, et $R = 3.1 \text{ \AA}$ (voir tableau 4.5).

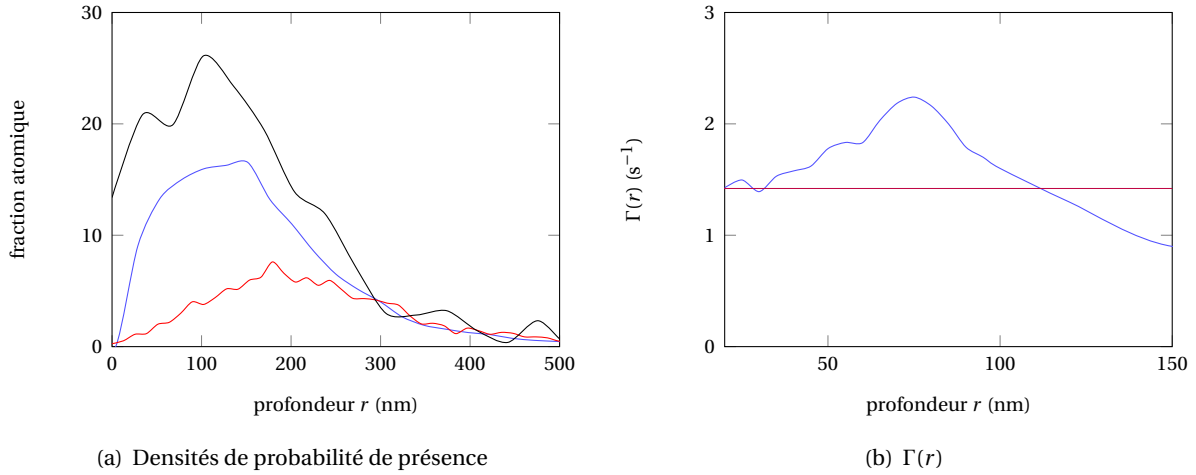


FIGURE 5.1 – À gauche : fraction atomique des ions incidents Kr (énergie incidente 1 MeV) ($\times 10^9$ —), des paires de Frenkel générées ($\times 10^5$ —) et des atomes déplacés ($\times 10^4$ —) au sein du matériau AgCu sous forme polycristal (simulations MARLOWE réalisées sur 50 tirs). À droite : Évolution de la fréquence de déplacements Γ avec la profondeur (—) et valeur moyenne (—), obtenues à partir de simulations MARLOWE pour un flux $\Phi = 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

5.1.1 Pseudo-diagramme de phase sous irradiation dans le plan (Φ , T)

Une fois défini le cadre de l'irradiation aux ions Krypton (1 MeV) sur AgCu, le passage du pseudo-diagramme de phase en unités réduites (voir la figure 3.20 du chapitre 3), au diagramme réel dans le plan (T , Φ), par le biais des échelles de temps et d'espace (voir le paragraphe 4.4.3 du chapitre 4) devient effectif. Celui-ci est présenté figure 5.2. Il convient de noter que les limites de phase du diagramme sont particulièrement sensibles au terme de mobilité M , et donc à la microstructure produite sous irradiation (puits et défauts étendus). L'absence du terme de puits dû aux nodules aurait ainsi conduit à la nécessité de flux de 4 ordres de grandeur supérieur pour observer la zone de création de nodules.

Les différentes expériences réalisées par Wei et al. [118] semblent cependant valider notre approche. Selon ces auteurs, l'irradiation d'un multicouche 8 nm Cu/ 12 nm Ag par un flux $\Phi = 2.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), conduit à la formation de nodules à 298 K, 348 K, 398 K et 423 K (carrés noirs), et à un phénomène de démixtion à 473 K (carré bleu). Leur analyse par DRX sur ces couches minces semblent

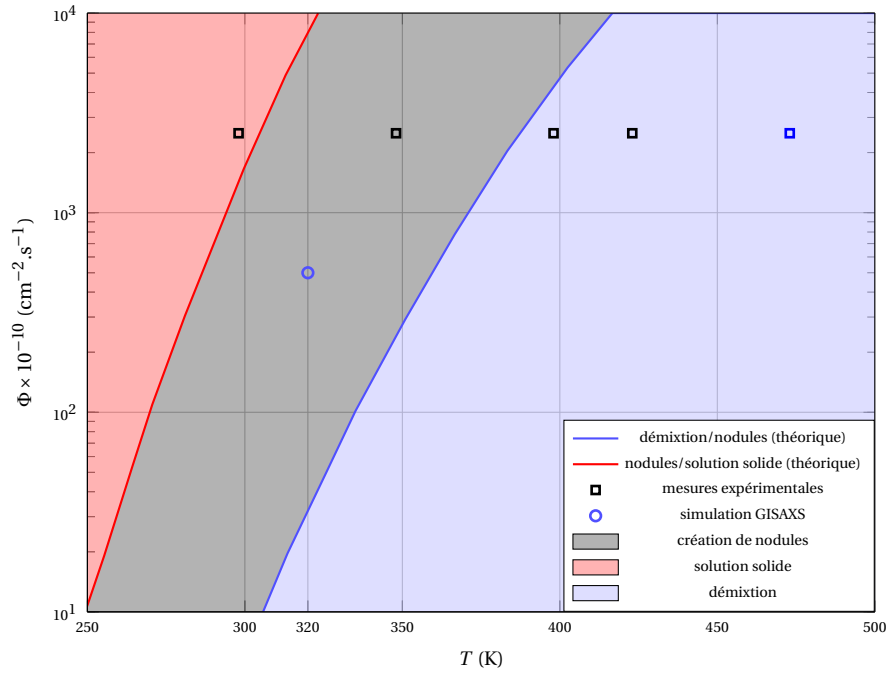


FIGURE 5.2 – Zone de formation d'une solution solide (zone rouge), zone de création de nodules (zone grise) et zone de démixtion (zone bleue), dans le plan (Φ, T) pour une irradiation aux ions Krypton de 1 MeV sur AgCu de concentration moyenne $\bar{c} = c_c = 0.39$. — : limite démixtion/création de nodules. — : limite création de nodules/solution solide. Les carrés correspondent aux observations par diffraction réalisées par Wei et al. : démixtion (\square), nodules (\square). \circ : valeur choisie pour une simulation GISAXS (paragraphe suivant).

corroborer notre diagramme de phase. Cependant, ils n'ont pu mesurer une taille caractéristique de nodules (seuil de résolution TEM). Pour déterminer ce diamètre des précipités et confirmer notre modélisation, nous avons choisi d'irradier un échantillon par un flux $\Phi \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), à la températures $T = 320 \text{ K}$ (cercle bleu sur le diagramme), de manière à se placer dans le domaine de création de nodules (même pour $\bar{c} = 0.6 > c_c$), et de réaliser une expérience de type GISAXS. Celle-ci doit permettre de confirmer s'il y a création de nodules, et dans ce cas, d'étudier la composition des nodules (TEM-EELS) ainsi que leur distribution de tailles (GISAXS). Pour cette température et ce flux, nous présentons tableau 5.3 la fréquence Γ et la longueur moyenne des déplacements dans les sous-cascade R , ainsi que le diamètre moyen $\langle d \rangle$ des nodules de cuivre formés, accompagnés des limites de solubilité $c_{\alpha,\beta}$ prévues par notre modèle.

5.1.2 Calcul de la fluence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire

Pour mettre en place une expérience d'irradiation aux ions Kryptons (1 MeV), il est indispensable de connaître le temps nécessaire pour atteindre les états stationnaires du système, qui se caractérisent par l'arrêt de la croissance des nodules. Or, l'évolution du système procède de la minimisation de

la fonctionnelle de Lyapunov $\mathcal{L}(t)$. Dans le domaine de création de nodules, l'état stationnaire est donc atteint lorsque $\mathcal{L}(t)$ devient constante. La figure 5.3 présente à ce titre l'évolution de cette fonctionnelle en fonction du temps, à la température $T = 320$ K, pour un flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ d'ions Krypton. Dans ces conditions, l'état stationnaire est atteint en 15 min. Il convient de noter que le temps final est conditionné par la température suivant deux processus d'effets opposés. Tout d'abord, la mobilité, et incidemment les échanges atomiques, tendent à augmenter avec la température, d'où une diminution de la constante d'échelle temporelle t_0 . Ensuite, pour un flux donné, plus la température est élevée, plus le système est placé près de la limite de phases entre les domaines de démixtion et de création de nodules, ce qui se traduit par un impact réduit des effets balistiques, associé à une cuvette plus profonde pour l'énergie effective \mathcal{L} , et un temps d'évolution plus important pour atteindre le minimum. Ceci se traduit par un nombre nécessaire d'itérations beaucoup plus élevé pour atteindre l'état stationnaire. À 320 K, la fluence minimale correspondant à ce temps d'irradiation est donnée par $\Phi t = 4.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Il convient de noter que le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire dépend fortement de la condition initiale aléatoire, même lorsque tous les paramètres (température et irradiation) sont fixés. À ce titre, la fluence fournie, ainsi que l'ensemble des résultats du tableau 5.1, font référence au tir statistique à l'origine du plus long temps de convergence observé lors de nos simulations.

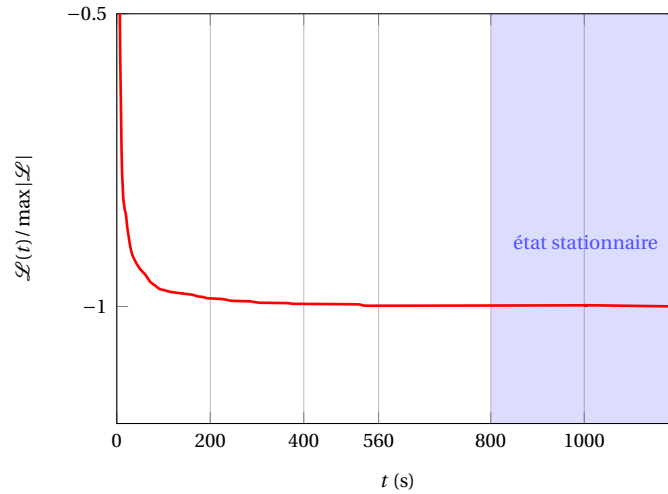


FIGURE 5.3 – Fonctionnelle de Lyapunov normalisée $\mathcal{L}(t)/\max|\mathcal{L}|$ (—) à $T = 320$ K, en fonction du temps réel, pour le système AgCu de concentration moyenne $\bar{c} = 0.6$ en argent, soumis à un flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), et temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire (pour un exemple de condition initiale aléatoire) dans le domaine de création de nodules.

5.1.3 Limites de solubilité de AgCu sous irradiation

Il est ensuite possible, par la connaissance des limites de solubilité adimensionnelles $\phi_{\alpha,\beta}(W, R, \lambda, \bar{\phi})$, obtenues numériquement dans le paragraphe 3.3.2, de définir pour différents flux l'évolution des

| Δt | Nombre itérations | temps réduit | échelle t_0 (s) | temps réel (s) | fluence (cm^{-2}) |
|------------|-------------------|--------------|-------------------|----------------|------------------------------|
| 0.05 | 340000 | 17000 | 0.0509 | 865 | 4.3×10^{15} |

TABLE 5.1 – Pas de temps numérique Δt , nombre de pas, temps réduit, échelle de temps t_0 , et temps réel associé t (en secondes) et fluence nécessaire pour atteindre l'état stationnaire quelle que soit la condition initiale aléatoire, pour $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV), à $T = 320 \text{ K}$.

limites de solubilité réelles $c_{\alpha,\beta}$ en fonction de la température. Celles-ci sont représentées figure 5.4, et comparées avec les limites à l'équilibre (cercles bleus). En accord avec le pseudo-diagramme de phase de la figure 5.2, pour des flux suffisamment soutenus, il est possible de former une solution solide à basse température, contrairement au cas hors irradiation. Ensuite, pour des flux plus soutenus encore, ($\Phi > 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), les deux limites de solubilité c_α et c_β se rejoignent en un point (c'_c, T'_c), où la transition de phase devient du second ordre. Il se forme ainsi un point comparable au point de Landau (c_c, T_c), où le système passe cette fois continûment du domaine de création de nodules, à la formation d'une solution solide, lorsque la température du matériau de concentration moyenne $\bar{c} = c'_c$ est abaissée sous T'_c .

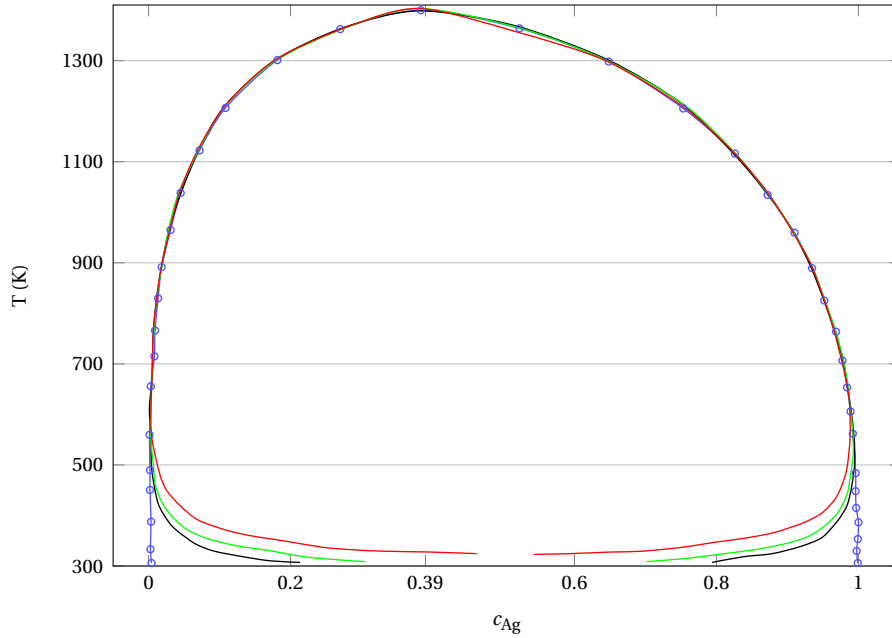


FIGURE 5.4 – Diagramme de phase de l'alliage AgCu dans le plan (Φ, T) hors irradiation (\circ) et pour différents flux d'irradiation aux ions Kr (1 MeV) : $\Phi = 1.21 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (—), $\Phi = 2.42 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (—) et $\Phi = 1.21 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (—).

5.2 Analyse de la microstructure par diffraction

La simulation de la microstructure par la méthode de champ de phase a permis de définir un volume de simulation de l'ordre de la centaine de nanomètres au cube. Sur ce volume, différentes microstructures ont été observées, suivant l'intensité, la nature du projectile, et la température d'irradiation. Une question reste toutefois en suspens : de telles microstructures existent-elles réellement ? Cette question est loin d'être académique, car si tel est le cas, la méthode de champ de phase décrivant les effets d'irradiation s'en trouve partiellement validée. Cet enjeu justifie l'approche par diffraction présentée dans cette partie, qui peut plus généralement légitimer cette approche empirique de la microstructure induite par l'irradiation des matériaux.

5.2.1 Principe de la méthode

La figure 5.2 montre qu'en fixant la température 320 K, il est possible de simuler la microstructure induite dans la zone de formation de nodules pour le flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ d'ions Kr (1 MeV). Dans ces conditions d'irradiation, le diamètre moyen des nodules vaut 1.8 nm. Or, la diffraction est capable de sonder la matière sur des longueurs allant de quelques centaines de nanomètres à quelques microns. Elle permet donc de se placer à l'échelle d'étude du champ de phase, et de répondre à la nécessité de statistique importante de cette approche. Elle apparaît ainsi comme un outil adéquate pour mesurer cette microstructure. Dans cette optique, la simple application de la loi de Bragg montre que les inhomogénéités de la microstructure impliquent des angles de diffraction de quelques degrés. La diffraction aux petits angles, improprement appelée diffusion dans le langage courant, est très utilisée dans la matière molle [119]. L'application de cette technique en métallurgie impose des épaisseurs d'échantillon inférieures au millimètre, et des rayonnements de très faible longueur d'onde pour limiter l'absorption de l'échantillon. Un compromis délicat doit donc être fait entre épaisseur de l'échantillon (nombre de centres diffuseurs) et absorption du signal. Cette technique peut ainsi difficilement s'appliquer à l'étude des matériaux irradiés par des faisceaux d'ions, dont la profondeur de pénétration simulant une irradiation au sein d'un réacteur nucléaire est de plusieurs centaines de nanomètres. Pour un échantillon millimétrique, le signal transmis provenant de la zone irradiée est de l'ordre de 9 fois la zone irradiée. La technique GISAXS (pour *Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*) permet de s'affranchir de cette limitation, car le signal n'est plus transmis mais réfléchi. Il n'est donc plus nécessaire d'imposer un rayonnement de faible longueur d'onde pour collecter ce signal. De plus, l'utilisation d'un faisceau incident parallèle permet de contrôler l'angle d'incidence du signal, et donc la profondeur sondée. La figure 5.5 compare les deux montages utilisés pour collecter le signal diffracté.

En introduisant le vecteur de transfert de diffusion $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_{\text{scat}} - \mathbf{k}_{\text{inc}}$, il est possible d'estimer l'intensité du faisceau diffracté dans le cadre de l'approximation de l'onde distordue, valable loin de l'angle

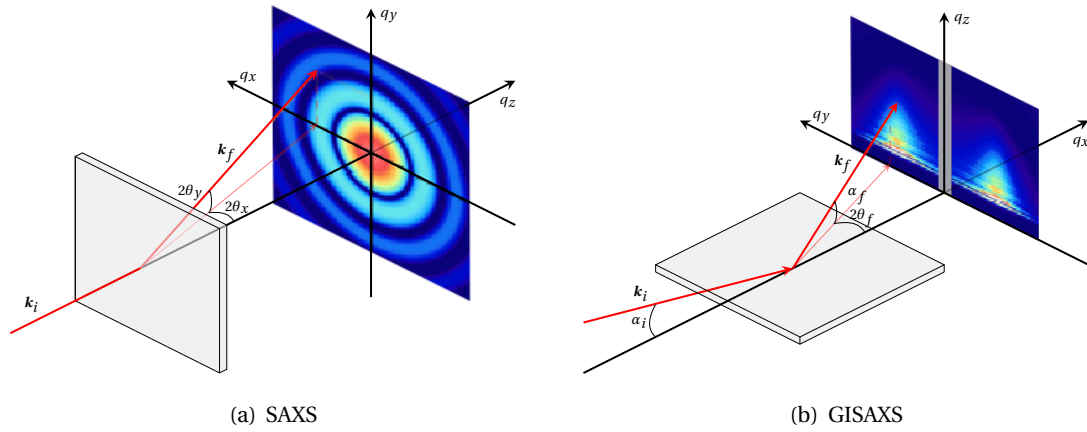


FIGURE 5.5 – Montages SAXS (gauche) et GISAXS (droite). Le faisceau incident d'intensité I_0 diffracte dans le matériau. Le signal diffracté est collecté par un détecteur 2D.

critique par :

$$I(q_x, q_z) \propto (\langle Z \rangle^p - \langle Z \rangle^m)^2 \int_0^z \int_0^{+\infty} |F(q_x, q_z)|^2 \mathcal{S}(q_x) P(d) |T(\alpha_i)|^2 |T(\alpha_f)|^2 dd e^{-\eta/\Lambda(\alpha_i, \alpha_f)} d\eta. \quad (5.2.1)$$

Dans cette formule, $\mathcal{S}(q_x)$ est le facteur de structure associé aux nodules dans le plan (q_x, q_y) , défini comme la transformée de Fourier de la distribution radiales des nodules $g(r)$, $P(d)$ est la distribution de tailles des précipités, $F(q_x, q_z)$ est le facteur de forme d'une sphère décrivant les nodules, et q_z est la composante selon z (figure 5.9(b)) du vecteur \mathbf{q} , corrigée de la réfraction dans le solide. Enfin, $T(\alpha_i)$ et $T(\alpha_f)$ sont les facteurs de transmission de Fresnel de l'onde entrante et sortante, et $\Lambda^{-1}(\alpha_i, \alpha_f) = z_{1/e}^{-1}(\alpha_i) + z_{1/e}^{-1}(\alpha_f)$ les profondeurs de pénétration d'une onde avec un angle incident α_i (respectivement α_f pour l'onde sortante). Le calcul de $I(q_x, q_z)$ nécessite donc de connaître le matériau moyen, qualifié de vierge, permettant les calculs des fonctions de $T(\alpha_i)$, $T(\alpha_f)$ et $\Lambda(\alpha_i, \alpha_f)$, où l'angle d'incidence doit être judicieusement choisi. Le calcul des limites de solubilité du matériau irradié que nous étudions permet ensuite de définir le facteur de contraste $(\langle Z \rangle^p - \langle Z \rangle^m)^2$. Enfin, la simulation de la microstructure fournit le facteur de forme, la distribution de tailles, et la distribution radiale des précipités.

5.2.2 Détermination de l'intensité du faisceau diffracté

Avant de tenir compte de la microstructure, les lois de l'optique classique permettent de calculer la profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha)$, et le facteur de transmission de Fresnel $T(\alpha)$ pour le composé AgCu de fraction atomique moyenne $\bar{c} = 0.6$. Pour ce matériau, la figure 5.6 présente l'évolution de $T(\alpha)$ et $\Lambda(\alpha)$, obtenue à l'aide des données du tableau 5.2, en supposant négligeable la rugosité de la couche.

| $\times 10^6$ | δ | β |
|---------------|----------|---------|
| Ag | 29.37 | 2.65 |
| Cu | 24.26 | 0.54 |

TABLE 5.2 – Variation de la partie réelle δ et imaginaire β de l'indice optique n , pour la longueur d'onde de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) pour Ag et Cu.

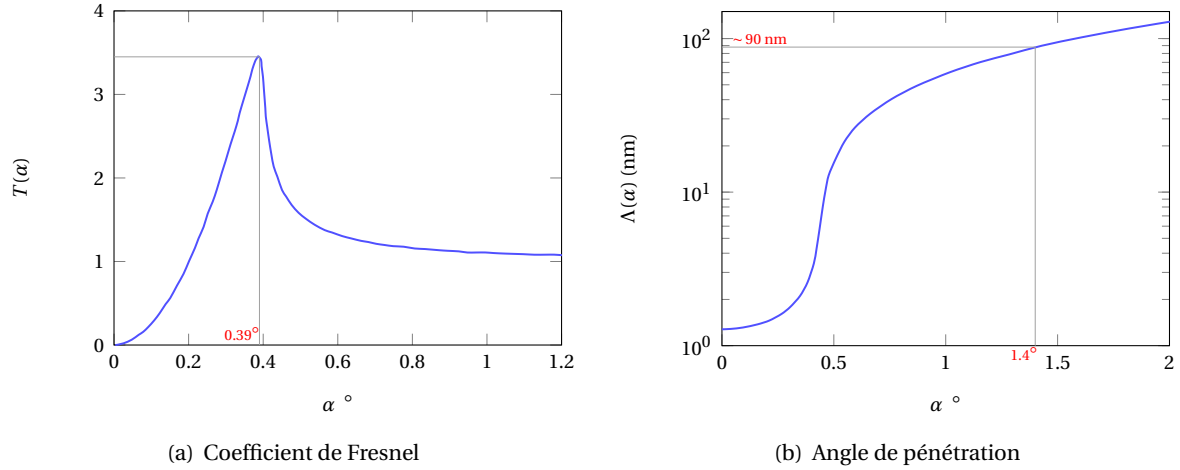


FIGURE 5.6 – Coefficient de Fresnel $T(\alpha)$ (à gauche) et profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha)$ (à droite) obtenus pour AgCu en utilisant les données du tableau 5.2. $\alpha_c = 0.39^\circ$. Pour $\Lambda(\alpha_i) = 90 \text{ nm}$, $\alpha_i = 1.4^\circ \neq 1 - 2\alpha_c$.

Une fois $\Lambda(\alpha)$ et $T(\alpha)$ connus, le choix de l'angle d'incidence α_i du faisceau entrant doit satisfaire plusieurs critères. Tout d'abord, pour pouvoir appliquer la méthode DBWA (pour *Distorted Born Wave Approximation*), α_i doit être différent de $1 - 2\alpha_c$, où α_c est l'angle critique maximisant le coefficient de Fresnel $T(\alpha)$. La figure 5.6(a) fournit $\alpha_c \simeq 0.4^\circ$. α_i doit aussi induire une profondeur de pénétration $\Lambda(\alpha)$ suffisamment grande pour maximiser le nombre de centres diffuseurs, et suffisamment faible pour limiter la zone d'ombre : c'est la notion d'incidence rasante. En parallèle, $\Lambda(\alpha_i)$ doit correspondre à une zone relativement homogène de la cascade de déplacements, et être inférieure au pic d'implantation ionique. À ce titre, la figure 5.1 qui présente la profondeur de pénétration des ions Kr, ainsi que la distribution des paires de Frenkel au sein de l'alliage homogène AgCu, suggère de choisir une profondeur de l'ordre de 70 à 100 nm. La valeur $\alpha_i = 1.4^\circ$ associée à $\Lambda \simeq 90 \text{ nm}$ ($\alpha_i \neq 1 - 2\alpha_c$) convient.

Les échantillons à notre disposition sont composés de 60 % d'argent et 40 % de cuivre. Dans ce cas, les précipités générés sous irradiation sont principalement formés de cuivre, et se visualisent par des nodules blanc au sein des microstructures simulées en champ de phase numérique. Pour une telle concentration moyenne, le facteur de contraste $(\langle Z \rangle^p - \langle Z \rangle^m)^2$ quantifie la différence de pouvoir de diffraction entre les précipités de cuivre ($Z^{\text{Cu}} = 29$) et la matrice d'argent ($Z^{\text{Ag}} = 47$). Pour des précipités purs comme c'est le cas du le matériau vierge, il s'agit simplement de la différence de Z au carré entre le cuivre et l'argent (324 eV^2). Sous irradiation, les précipités sont enrichis d'une fraction

atomique $c_\alpha > 0$ en argent, la concentration d'argent dans la matrice étant elle fixée à $c_\beta < 1$, et le facteur de contraste s'écrit :

$$(\langle Z \rangle^p - \langle Z \rangle^m)^2 = ([c_\alpha Z^{\text{Ag}} + (1 - c_\alpha) Z^{\text{Cu}}] - [c_\beta Z^{\text{Ag}} + (1 - c_\beta) Z^{\text{Cu}}])^2. \quad (5.2.2)$$

Les limites de solubilité $c_{\alpha,\beta}$ sont issues des simulations en champ de phase numérique. Elles sont présentées tableau 5.3 pour le matériau vierge et le matériau irradié à $T = 320$ K, aux côtés des valeurs associées du facteur de contraste, ainsi que de certaines grandeurs caractéristiques de l'irradiation et de la microstructure résultante. En parallèle des limites de solubilité, les simulations en champ de phase numérique fournissent la microstructure du matériau irradié à la température choisie, sur une boîte de simulation de $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$. Nous présentons une parcelle de $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ de cette microstructure figure 5.7

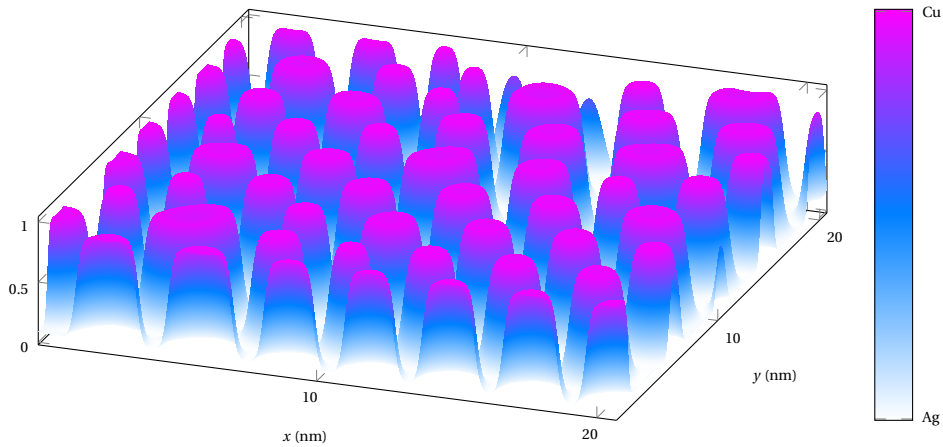


FIGURE 5.7 – Microstructure (zoom) du matériau AgCu irradié aux ions Kr (1 MeV) de flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 320$ K. Simulations réalisées avec 1000 pas d'espace de largeur réduite $\Delta x = 0.5$ correspondant à une boîte de simulation de $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ environ, $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes de concentration $\bar{c} = 0.6$ en Argent, à $t = 20000$ garantissant l'état stationnaire.

Comme dans le chapitre 3, l'étude moyenne, pour cette température, d'un grand nombre d'images de microstructures, permet de calculer la distribution $P(d)$ des tailles de nodules de cuivre (figure 5.8(a)), et d'en extraire le diamètre moyen $\langle d \rangle$ (voir tableau 5.3). Elle permet de surcroît d'estimer la distribution radiale $g(r)$ de leurs centres (figure 5.8(b)).

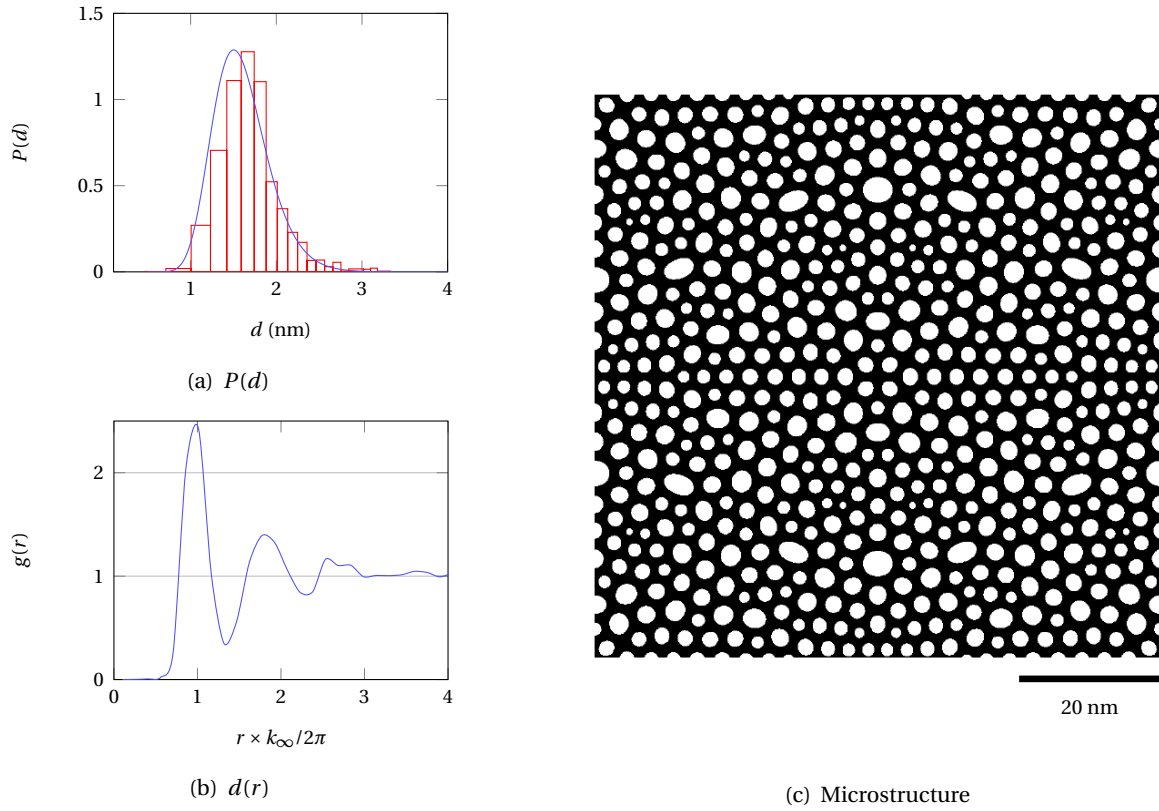


FIGURE 5.8 – Distribution $P(d)$ des tailles de précipités (en haut à gauche) et ajustement par une distribution log-normale ($\rho = 0.988$), distribution radiale $g(r)$ (normalisée par $2\pi/k_\infty$) des centres des précipités de cuivre (en bas à gauche) et microstructure (à droite), au sein du matériau AgCu irradié aux ions Kr (1 MeV) de flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 320 \text{ K}$, utilisées pour les simulations GISAXS. Simulations réalisées avec 1000 pas d'espace de largeur réduite $\Delta x = 0.5$ correspondant à une boîte de simulation de $80 \text{ nm} \times 80 \text{ nm}$ environ, $\Delta t = 0.05$ et des conditions initiales aléatoires homogènes de concentration $\bar{c} = 0.6$ en Argent, à $t = 20000$. Les boules blanches dans l'image de la microstructure sont les précipités de cuivre dans la matrice d'argent (en noir).

| AgCu | $c_\alpha - c_\beta$ | $f_V(\%)$ | cont. | $\langle d \rangle \text{ (nm)}$ | $\sigma \text{ (nm)}$ | $\frac{2\pi}{k_\infty} \text{ (nm)}$ | $\Gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $R \text{ (nm)}$ |
|-----------------|----------------------|-----------|-------|----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| vierge (300 K) | 0–1 | 40 | 324 | 22 ± 1 | \emptyset | \emptyset | 0 | \emptyset |
| irradié (320 K) | 0.055–0.93 | 37.7 | 250 | 1.82 ± 0.01 | 0.40 | 2.76 | 1.05 | 0.31 |

TABLE 5.3 – Limites de solubilité $c_{\alpha,\beta}$, diamètre moyen $\langle d \rangle$ et écart type de l'ajustement par une loi log-normale ($\rho = 0.988$) des nodules sphériques de cuivre, distance $2\pi/k_\infty$ à leur premier voisin, fraction volumique f_V et facteur de contraste $(\langle Z \rangle^p - \langle Z \rangle^m)^2$ associé, pour le matériau AgCu ($\bar{c} = 0.6$) vierge à température ambiante, et fréquence et distance moyenne de déplacements pour le matériau irradié aux ions Kr (1 MeV) de flux $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à $T = 320 \text{ K}$.

Une fois $g(r)$ déterminée, il est possible de calculer sa transformée de Fourier \mathcal{S} . Celle-ci se

révèle très oscillante. Pour pallier cette difficulté, nous avons utilisé un ajustement par la fonction de Perkus-Yevick introduite dans le paragraphe 3.4.3 du chapitre 3, dont la transformée de Fourier notée \mathcal{S}^{PY} est présentée figure 5.9(a). La figure 5.9 présente aussi le facteur de forme $F(q < d >)$, défini par la transformée de Fourier de sphères de rayon $< d > / 2$. Il est alors finalement possible de calculer l'intensité GISAXS pour la matrice AgCu de concentration moyenne $\bar{c} = 0.6$, dans les 3 cas d'étude.

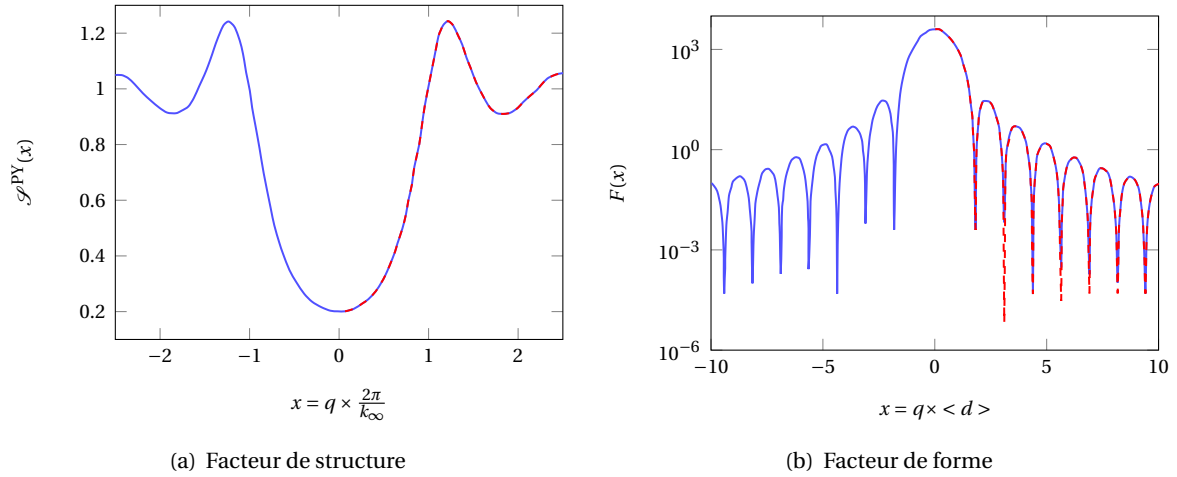
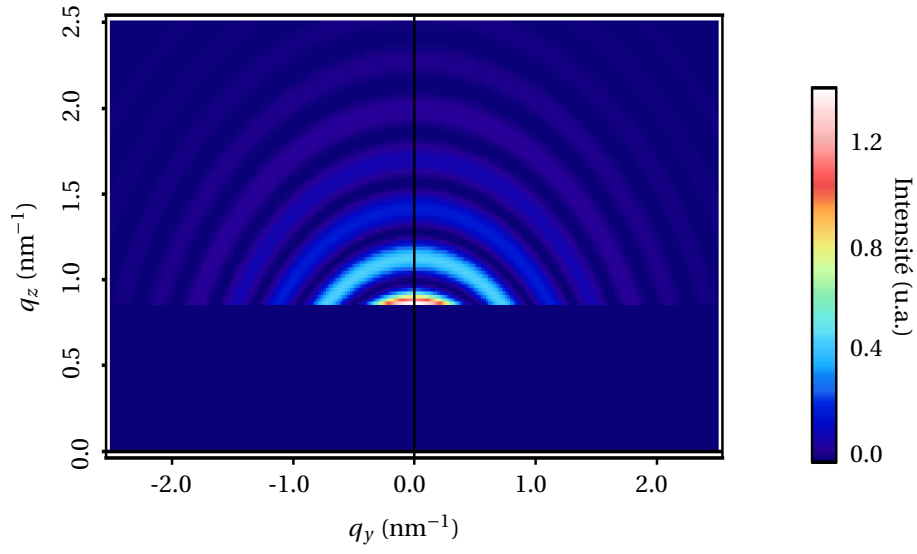


FIGURE 5.9 – À gauche : facteur de structure $\mathcal{S}^{PY}(x)$ obtenu par transformée de Fourier d'une fonction de Perkus-Yevick (ajustement de la distribution radiale des centres des précipités de cuivre), et facteur de forme $F(x)$ associé à un précipité sphérique, utilisés pour réaliser les simulations GISAXS.

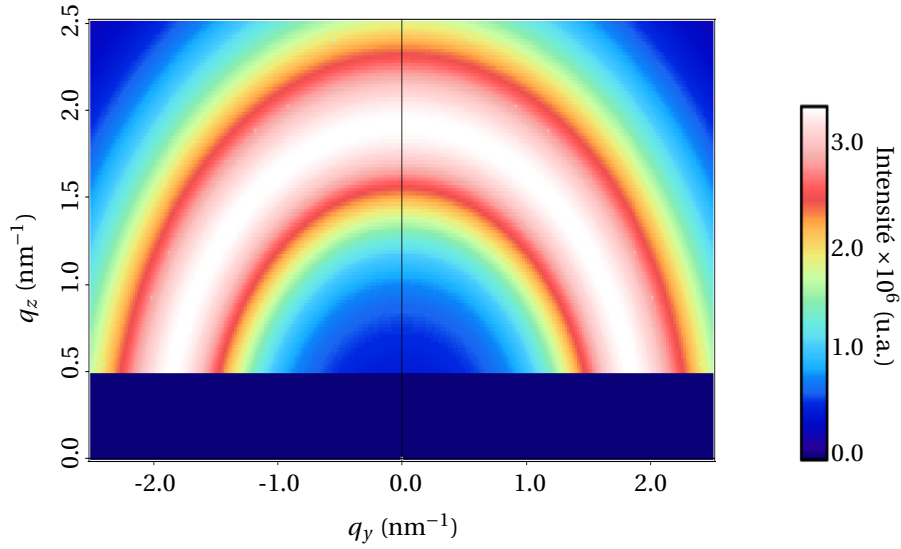
5.2.3 Simulations GISAXS associées à deux microstructures

Le calcul du facteur de forme $F(q < d >)$, du facteur de structure \mathcal{S}^{PY} , et des diagrammes GISAXS ont été effectués avec le logiciel FitGISAXS, développé par David Babonneau de l'université de Poitier [35]. La figure 5.10 (image du haut) présente l'intensité 5.2.2 pour l'alliage AgCu vierge¹. Placés à température ambiante, les échantillons ont déjà partiellement démixé. La taille des précipités sphériques de cuivre est ainsi de 22 nm. Le maximum d'intensité est atteint le long de la courbe paramétrée par $q = \sqrt{q_y^2 + q_z^2} = 0.28 \text{ nm}^{-1}$. En suivant la même procédure, nous avons simulé les deux courbes GISAXS obtenue après irradiation ($T = 320 \text{ K}$). Celle-ci est présentée figure 5.10 (en bas). À $T = 320 \text{ K}$, la taille des nodules étant de 1.8 nm, l'intensité maximale est atteinte pour $q = 2 \text{ nm}^{-1}$. Enfin, l'absence de nodules va induire un diagramme GISAXS dont l'intensité sera répartie de manière uniforme.

1. Collaboration avec le centre de recherche de Los Alamos



(a) Matériau vierge



(b) Matériau irradié

FIGURE 5.10 – Intensité GISAXS pour une matrice $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$. En haut : matériau vierge à température ambiante (nodules de 22 nm), en bas : matériau irradié aux ions Krypton 1 MeV, $\Phi = 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, à une température $T = 320 \text{ K}$ (nodules de 1.8 nm).

En conclusion, l'expérience GISAXS, par sa capacité à distinguer les domaines de démixtion, de création de nodules et de solution solide, semble capable de valider l'approche en champ de phase.

Cependant, la mise en place d'une telle expérience s'avère délicate, en raison de la grande sensibilité du diagramme GISAXS à la rugosité de surface. Cette limitation ne nous a pas encore permis de réaliser l'expérience sur des échantillons AgCu élaborés à Los Alamos.



Chapitre 6

Conclusion

Ce travail de thèse a choisi d'étudier la microstructure des matériaux irradiés, selon une approche de type champ de phase [13, 14]. Dans ce cadre, l'échelle atomique, très utilisée pour décrire les défauts produits dans une cascade de déplacements par exemple, a été laissée de côté, au profit d'une grandeur mésoscopique qu'est la densité atomique. L'avantage d'une telle approche réside dans sa capacité à rendre compte de la microstructure hors irradiation, sur des échelles de temps et d'espace très supérieures à celles des simulations atomistiques comme la dynamique moléculaire [28, 29, 30, 31, 32]. L'application de la méthode Landau [15] permet en effet un gain de six ordres de grandeur sur l'échelle temporelle. Le prix à payer pour un tel gain d'échelle, est l'incapacité de l'approche à décrire la formation de défauts en dessous d'une certaine longueur caractéristique de l'ordre du nanomètre, ce qui la rend inefficace par exemple pour prédire la formation de dislocations. De plus, cette approche de champ de phase reste phénoménologique, et nécessite l'utilisation en amont d'une méthode atomistique chargée de la nourrir avec les informations pertinentes de l'échelle fondamentale, notamment pour le calcul des coefficients de Landau. Cette synergie entre méthodes de champ de phase et approches atomistiques a rendu possible l'élaboration d'une véritable méthodologie capable de rendre compte du diagramme de phase d'un matériau hors irradiation.

Dans l'optique d'étendre ce formalisme de champ de phase aux solides sous irradiation, nous avons adopté le modèle de mélange ionique [21, 22], développé par Sigmund et Gras-Marti afin de décrire l'impact des effets d'irradiation sur la microstructure à l'échelle de plusieurs nanomètres. Face à la complexité des dommages d'irradiation qui se produisent de manière très hétérogène sur quelques nanomètres, et sur une large gamme d'échelles temporelles, ce modèle suppose qu'il est possible de rendre compte du mélange induit par des sauts d'atomes dans les cascades de déplacements, par une variation « mésoscopique » du paramètre d'ordre sur quelques nanomètres. La durée de vie d'une cascade étant de quelques picosecondes, il est alors naturel de considérer ce terme de mélange ionique comme un terme source, à rajouter à l'équation de champ de phase. Cette approche comporte néanmoins deux limitations, qui sont la non prise en compte du caractère aléatoire de la formation et

du développement des cascades de déplacements, et l'incapacité à rendre compte de leur caractère fortement hétérogène dans l'espace [65, 67]. La première limitation a été surmontée dans notre étude par la réintroduction d'un terme aléatoire pour décrire le caractère stochastique de la formation d'une cascade de déplacements. La seconde limitation constitue encore une question ouverte. Nous avons choisi dans ce travail de thèse, de considérer que pour un flux important et un temps d'irradiation long, le recouvrement des sous-cascades rendait la cascade homogène sur son volume, conduisant à un terme d'irradiation homogène spatialement. Cette hypothèse a été validée numériquement lors de l'irradiation de l'alliage AgCu.

En vertu de l'écart d'échelles temporelles entre les mécanismes de mélange ionique et de diffusion, nous avons fait l'hypothèse selon laquelle les deux dynamiques associées agissaient en parallèle. Ceci nous a permis d'écrire une équation de type Langevin, apte à décrire l'évolution de la microstructure sur des échelles de temps supérieures à la microseconde, soit six ordres de grandeur de plus que les mécanismes de création de cascade de déplacements, et sur des échelles d'espace allant de quelques nanomètres au micron, soit à nouveau plusieurs ordres de grandeur de plus que les simulations atomistiques. Les bases d'un véritable saut d'échelle ont ainsi été posées. Cette équation présentant un caractère fortement non linéaire, nous avons développé un schéma numérique original pour calculer l'évolution d'un paramètre d'ordre décrivant la microstructure, dans le cadre des transformations isostructurales que sont les décompositions spinodales. Une attention particulière a été accordée à l'étude des propriétés de stabilité et de précision des schémas développés. Un premier résultat significatif que nous avons obtenu par le biais de cette approche numérique, a été de constater que le théorème de fluctuation-dissipation, violé hors irradiation dans le cadre du vieillissement du matériau, était rétabli pour une irradiation suffisante. Le second résultat important fourni par cette étude générique, a été le développement d'une méthode de résolution analytique inspirée des travaux de Bray [34, 84], qui a abouti à l'établissement d'un diagramme de phase décrivant la signature microstructurale d'un alliage binaire irradié.

Afin de valider cette approche sur un cas précis de matériau, nous avons simulé la microstructure induite par l'irradiation dans le composé AgCu, qui jouit hors irradiation d'une bibliographie exhaustive. Le choix de cet alliage se justifie par plusieurs propriétés. Les mécanismes de diffusion y sont tout d'abord clairement identifiés hors irradiation [26, 27]. De plus, toujours hors irradiation, ce matériau présente une lacune de miscibilité associée à la décomposition spinodale. Les phases limites Ag et Cu étant de type $Fm\bar{3}m$ comme la phase désordonnée, le paramètre d'ordre est donc un scalaire. De plus, la grande différence de numéro atomique entre le cuivre et l'argent permet de sonder sa microstructure à l'échelle nanométrique par diffraction aux rayons X. Enfin, ce matériau ne s'oxyde pas, et peut être élaboré pour n'importe quelle composition moyenne en argent et en cuivre. Dans ce chapitre, nous avons réalisé explicitement le saut d'échelle en paramétrant par le biais des simulations atomistiques la fonctionnelle d'énergie libre à l'équilibre thermodynamique, ainsi que

les termes de mélange ionique. Bien que la mobilité hors irradiation soit bien connue dans AgCu sur le plan expérimental, son estimation sous irradiation s'est révélée complexe. En effet, la mobilité exacerbée par l'existence de lacunes et d'interstitiels générés par la cascade de déplacements, exige une connaissance fine de la microstructure, car la présence de puits de défauts comme les dislocations ou les joints de grain, a un impact important sur la diffusion des espèces, et par conséquent sur la microstructure sous irradiation. Nous avons ainsi supposé que la mobilité sous irradiation résultait d'un équilibre très rapide des lacunes et des interstitiels produits, par recombinaison et annihilation aux interfaces des précipités de cuivre [4, 5]. Ce choix arbitraire a constitué une des principales limitations de notre analyse, car rien n'indique que les puits de défauts se limitent aux seuls interfaces de précipités. Sous ces hypothèses, nous avons été en mesure de tracer le pseudo-diagramme de phase dans le plan température-flux à partir du diagramme générique établi précédemment, puis de prédire numériquement [35], par la connaissance de la microstructure, le diagramme de diffraction GISAXS expérimentalement mesurable, pour un flux, une température, une fluence, et un projectile de masse et d'énergie définies. Ce travail a constitué le dernier chapitre du manuscrit. Faute de temps, il ne nous a pas été possible de réaliser l'expérience simulée pour confirmer ou infirmer l'approche développée dans cette thèse.

La principale perspective de ce travail est donc de réaliser expérimentalement une irradiation de ce composé et de comparer la microstructure obtenue par diffraction à celle simulée. Cette comparaison constituera une première confirmation ou infirmation de notre approche en champ de phase. La mesure d'un diagramme de diffraction similaire à celui calculé justifiera la description introduite par Martin et al. du vieillissement d'un solide sous irradiation, par un équilibre entre la restauration des dommages par la thermodynamique classique et la production de dommages par des collisions à l'échelle atomique [23]. La seconde perspective plus générale de ce travail consiste à mieux comprendre le saut d'échelle entre simulation atomistiques et l'approche de champ de phase, où le caractère atomique est gommé par l'existence d'une longueur de corrélation en dessous de laquelle l'approche en champ de phase n'est plus applicable. L'approche de type champ de phase cristallin semble être une piste exploitable pour décrire les défauts à l'échelle atomique (existence de dislocations), sans avoir recours à une modélisation atomistique. Si une telle approche est applicable, il sera alors possible de prédire la microstructure à l'échelle atomique et de calculer une mobilité sans hypothèses *ad hoc*. Dans ce cadre, l'approche en champ de phase bénéficiera d'un caractère prédictif.

Pour le cas particulier du composé AgCu, la large différence de paramètre de maille entre Ag et Cu génère un champ de déformation (*misfit*) de l'ordre de 13 %. Cette valeur conduit à la formation d'interface semi-cohérente [120], à l'origine de dislocations. Cet effet a été totalement négligé dans notre étude. En supposant que les tensions de surface entre Ag et Cu soient égales 3.06×10^{-10} et 3.8×10^{-10} N respectivement, il est possible de déterminer le rayon critique dans la théorie LSW. Ce rayon R^* vaut approximativement 3 nm. Cette valeur est analogue à la taille caractéristique des

précipités calculés dans ce travail en négligeant les effets élastiques. Cette simple analyse suggère que l'énergie élastique $4/3\pi R^3 G\epsilon^2$ reste bien plus faible que l'énergie d'interface $4\pi R^2 \gamma$ ($\gamma \sim 500 \text{ mJ.m}^{-2}$). Pour $R \sim R^*$, cette énergie d'interface est faible, ce qui conduit à un précipité cohérent, justifiant ainsi notre hypothèse de travail.



Bibliographie

- [1] G. S. Was. *Fundamentals of radiation materials science : metals and alloys*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] W. Seith. *Diffusion in metallen*. Springer, 1939.
- [3] A. Seeger. The mechanisms of diffusion in metals and alloys. *Journal of the Less Common Metals*, 28(2) :387 – 418, 1972.
- [4] R. Sizmann. The effect of radiation upon diffusion in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 69 :386–412, 1978.
- [5] A. Barbu and G. Martin. *Materials under irradiation*.
- [6] L. Luneville, D. Simeone, and W. J. Weber. Study of the fragmentation of a displacement cascade into subcascades within the binary collision approximation framework. *Journal of Nuclear Materials*, 415(1) :55 – 60, 2011.
- [7] M. Bonnet and A. Frangi. Analyse des solides déformables par la méthode des éléments finis. *European Journal of Computational Mechanics/Revue Européenne de Mécanique Numérique*, 16(5) :667–668, 2007.
- [8] The Minerals Metals & Materials Society (TMS). *Modeling Across Scales : A Roadmapping Study for Connecting Materials Models and Simulations Across Length and Time Scales*. TMS, Warrendale, P. A., 2015.
- [9] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, volume 1. Academic press, 2001.
- [10] R. Y. Rubinstein and D. P. Kroese. *Simulation and the Monte Carlo method*, volume 707. John Wiley & Sons, 2011.
- [11] N. Metropolis. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science*, 15(584) :125–130, 1987.
- [12] A. F. Voter. Introduction to the kinetic monte carlo method. In *Radiation Effects in Solids*, pages 1–23. Springer, 2007.
- [13] H. Emmerich. *The diffuse interface approach in materials science : thermodynamic concepts and applications of phase-field models*, volume 73. Springer Science & Business Media, 2003.

- [14] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 49 :435–479, Jul 1977.
- [15] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. *Sov. Phys.*, 20(1064), 1950.
- [16] S. L. Wang, R. F. Sekerka, A. A. Wheeler, B. T. Murray, S. R. Coriell, R. J. Braun, and G. B. McFadden. Thermodynamically-consistent phase-field models for solidification. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 69(1–2) :189 – 200, 1993.
- [17] W. Gorsky. *Z. Phys.*, 50(64), 1928.
- [18] W. L. Bragg and E. J. Williams. The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 145(855) :699–730, July 1934.
- [19] M. Hillert. A solid-solution model for inhomogeneous systems. *Acta Metallurgica*, 9(6) :525 – 535, 1961.
- [20] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*, 28(2) :258, 1958.
- [21] P. Sigmund and A. Gras-Marti. Theoretical aspects of atomic mixing by ion beams. *Nuclear Instruments and Methods*, 182–183, Part 1(0), 1981.
- [22] A. Gras-Marti and P. Sigmund. Distortion of depth profiles during ion bombardment ii. mixing mechanisms. *Nuclear Instruments and Methods*, 180(1) :211 – 219, 1981.
- [23] G. Martin. Phase stability under irradiation : Ballistic effects. *Physical Review B*, 30(3) :53, August 1984.
- [24] R. Enrique and P. Bellon. Compositional patterning in systems driven by competing dynamics of different length scale. *Physical review letters*, 84(13) :2885–8, March 2000.
- [25] R. A. Enrique, K. Nordlund, R. S. Averback, and P. Bellon. Simulations of dynamical stabilization of Ag–Cu nanocomposites by ion-beam processing. *Journal of Applied Physics*, 93(5) :2917, 2003.
- [26] J. L. Murray. Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn Systems. I(February) :261–268, 1984.
- [27] P. R. Subramanian and J. H. Perepezko. The ag-cu (silver-copper) system. *Journal of Phase Equilibria*, 14(1) :62–75, 1993.
- [28] J. W. Cahn. Free Energy of a Nonuniform System. II. Thermodynamic Basis. *The Journal of Chemical Physics*, 30(5) :1121, 1959.
- [29] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free Energy of a Nonuniform System. III. Nucleation in a Two-Component Incompressible Fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 31(3) :688, 1959.
- [30] J. W. Cahn. Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems. *The Journal of Chemical Physics*, 42(1) :93, 1965.

BIBLIOGRAPHIE

- [31] E. L. Huston, J. W. Cahn, and J. E. Hilliard. Spinodal Decomposition during Continuous Cooling. *Acta Metallurgica*, 14(9) :1053, 1966.
- [32] J. W. Cahn. On Spinodal Decomposition. *Acta Metallurgica*, 9(9) :795, 1961.
- [33] H. E. Cook. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Metallurgica*, 18(3) :297 – 306, 1970.
- [34] T. J. Newman and A. J. Bray. Dynamic correlations in domain growth : a $1/n$ expansion. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 23(20) :4491, 1990.
- [35] D. Babonneau. Fitgisaxs : software package for modelling and analysis of gisaxs data using igor pro. *Journal of Applied Crystallography*, 43(4) :929–936, 2010.
- [36] P. Tolédano and V. Dmitriev. *Reconstructive phase transitions : in crystals and quasicrystals*. World Scientific, 1996.
- [37] E. Ilievski. Landau theory of phase transitions : from group-theoretical perspective. 2011.
- [38] J. Zak, H. Casher, H. Glück, and Y. Gur. *The Irreducible Representations of Space Groups*. Benjamin, New York, 1969.
- [39] J. C. Tolédano and P. Tolédano. *The Landau Theory of Phase Transitions : Application to Structural, Incommensurate, Magnetic and Liquid Crystal Systems*. World Scientific, 1987.
- [40] M. T. Dove. *Introduction to lattice dynamics*, volume 4. Cambridge university press, 1993.
- [41] Michiel Hazewinkel, Johan F Kaashoek, and Bart Leynse. *Pattern Formation for a One Dimensional Evolution Equation Based on Thom's River Basin Model*. Springer, 1986.
- [42] V. I. Tokar. *Mean Field and Ginzburg-Landau Methods*. Nato Science Series, 2003.
- [43] A. Saxena and A. Bishop. Multipolaron solutions of the gross-neveu field theory : Toda potential and doped polymers. *Physical Review A*, 44 :R2251–R2254, Aug 1991.
- [44] M. Ait-kaci. Fonctions elliptiques : découverte d'un monde périodique. 2012.
- [45] Q. Bronchart, H. T. Diep, D. Blavette, A. Legris, H. Zapolsky, Y. L. E. Bouar, and A. Finel. *Développement de méthodes de champs de phase quantitatives et applications à la précipitation homogène dans les alliages binaires*. PhD thesis, Cergy-Pontoise, 2006.
- [46] S. Villain-Guillot and C. Josserand. Non-linear dynamics of spinodal decomposition. *The European Physical Journal B - Condensed Matter*, 29(2) :305–309, September 2002.
- [47] K. Kawasaki. *Progress of Theoretical Physics*, 57(410), 1977.
- [48] S. M. Allen and J. W. Cahn. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening. *Acta Metallurgica*, 27(6) :1085–1095, 1979.
- [49] J. Langer, M. Bar-on, and H. Miller. New computational method in the theory of spinodal decomposition. *Physical Review A*, 11 :1417–1429, Apr 1975.

- [50] K. Kitahara and M. Imada. On the kinetic equations for binary mixtures. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 64 :65–73, 1978.
- [51] J. W. Cahn and J. E. Taylor. Overview no. 113 surface motion by surface diffusion. *Acta Metallurgica et Materialia*, 42(4) :1045 – 1063, 1994.
- [52] M. Kocan and P. Soravia. Lyapunov Functions for Infinite-Dimensional Systems. *Journal of Functional Analysis*, 192(2) :342–363, July 2002.
- [53] L. Song, Y. Zhang, and T. Ma. Global attractor of the Cahn – Hilliard equation in H^k spaces. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 355(1) :53–62, 2009.
- [54] G. Fusco and J. K. Hale. Slow-Motion Manifolds, Dormant Instability, and Singular Perturbations. 1(1) :75–94, 1989.
- [55] A. R. Allnatt and A. B. Lidiard. *Atomic transport in solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [56] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4) :627–659, 1949.
- [57] L. S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Technical report, 1948.
- [58] J. W. Gibbs. *Collected works*, volume 1. Yale University Press, 1948.
- [59] J. S. Langer, M. Bar-On, and H. D. Miller. New computational method in the theory of spinodal decomposition. *Physical Review A*, 11(4) :1417, 1975.
- [60] D. S. Fisher and D. A. Huse. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. *Physical Review B*, 38, 1988.
- [61] R. Kubo. The fluctuation-dissipation theorem. *Reports on Progress in Physics*, 29(1) :255, 1966.
- [62] T. Desai, M. Rogers, and K. R. Elder. Numerical study of the late stages of spinodal decomposition. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 37(16), 1988.
- [63] M. T. Robinson. Attractive Interaction Potentials and the Binary Collision Approximation. *Radiation Effects and defects in Solids*, 141, 2001.
- [64] G. S. Was and R. S. Averback. *Radiation Damage Using Ion Beams*. 2012.
- [65] D. Simeone, L. Lunéville, and G. Baldinozzi. Cascade fragmentation under ion beam irradiation : A fractal approach. *Physical Review E*, 82, July 2010.
- [66] P. Sigmund. *Particle Penetration and Radiation Effects*. 2006.
- [67] D. Simeone and L. Luneville. Concentration profile distortion under ion beam mixing : An example of levy flight. *Physical Review E*, 81 :021115, Feb 2010.
- [68] G. Martin. Atomic mobility in Cahn’s diffusion model. *Physical Review B*, 41(4) :2279–2283, 1990.

BIBLIOGRAPHIE

- [69] D. Furihata. Finite Difference Schemes for $\partial u / \partial t = \partial^2 \delta u \delta G$ that Inherit Energy Conservation or Dissipation Property. *Journal of Computational Physics*, 156(1) :181–205, November 1999.
- [70] T. Hanada and N. Ishimura. Stable finite difference scheme for a model equation of phase separation. *Applied Mathematics and Computation*, 151 :95–104, 2004.
- [71] A. M. Stuart and A. R. Humphries. Model problems in numerical stability theory for initial value problems. *SIAM review*, 36(2) :226–257, 1994.
- [72] B. Vollmayr-Lee and A. Rutenberg. Fast and accurate coarsening simulation with an unconditionally stable time step. *Physical Review E*, 68(6) :066703, December 2003.
- [73] D. J. Eyre. An Unconditionally Stable One-Step Scheme for Gradient Systems. pages 1–15, 1998.
- [74] X. Ye. The Fourier collocation method for the Cahn-Hilliard equation. *Computers & Mathematics with Applications*, 44(1-2) :213–229, July 2002.
- [75] A. Chakrabarti, R. Toral, and J. D. Gunton. Late-stage coarsening for off-critical quenches : Scaling functions and the growth law, 1993.
- [76] O. Penrose. Scaling functions, self-similarity, and the morphology of phase-separating systems. *Physical Review B*, 44(10), 1991.
- [77] R. Toral, A. Chakrabarti, and J. D. Gunton. Large scale simulations of the two dimensional Cahn-Hilliard model. *Physica A*, 213 :41–49, 1995.
- [78] P. E. Kloeden and E. Platen. *Numerical solution of stochastic differential equations*, volume 23. Springer Science & Business Media, 1992.
- [79] P. Bougerol. *Calcul Stochastique*. Paris, 2011.
- [80] L. R. Gómez, E. M. Vallés, and D. A. Vega. Effect of thermal fluctuations on the coarsening dynamics of 2d hexagonal system. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 386(2) :648–654, 2007.
- [81] J. Lamperti. Semi-stable stochastic processes. *Trans. Amer. Math. Soc.*, 104(3) :62–78, 1961.
- [82] A. Barrat. Monte carlo simulations of the violation of the fluctuation-dissipation theorem in domain growth processes. *Physical Review E*, 57 :3629–3632, Mar 1998.
- [83] A. J. Bray and C. L. Emmott. Lifshitz-slyozov scaling for late-stage coarsening with an order-parameter-dependent mobility. *Physical Review B*, 52(2) :R685, 1995.
- [84] S. C. Glotzer and A. Coniglio. Self-consistent solution of phase separation with competing interactions. *Physical Review E*, 50(5), 1994.
- [85] L. Berthier. *Dynamique forcée des systèmes vitreux : des verres de spin aux fluides complexes*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2011.

- [86] R. Lorenz. Lehrbuch der allgemeinen chemie, von w. ostwald. ii. band. 2. teil : Verwandtschaftslehre. 1. lieferung. (leipzig, 1896.) 5 mark. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 15(1) :239–239, 1897.
- [87] R. J. Bell. Pair distribution function for particles in a box. 218 :985, 1968.
- [88] K. M. Blundell. *Concepts in Thermal Physics*. Oxford University Press, 2008.
- [89] L. Lunéville and D. Simeone. *Physique statistique des processus irréversibles*. Presses de l'ENSTA, 2011.
- [90] M. Briki. *Étude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers l'établissement de diagrammes de phases à l'échelle nanométrique*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [91] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon press Oxford, 1987.
- [92] P. Wynblatt and S. Dregia. Equilibrium composition of interphase boundaries. *Colloque de physique*, 51(C1), 1990.
- [93] R. S. Averback and T. Diaz de la Rubia. Displacement damage in irradiated metals and semiconductors. *Solid State Physics*, 51 :281 – 402, 1997.
- [94] K. Nordlund. Molecular dynamics simulations of ion ranges in the 1-100keV energy range. *Computational Materials Science*, 3, 1995.
- [95] R. A. Enrique, K. Nordlund, Averback R. S., and P. Bellon. Simulations of dynamical stabilization of AgCu nanocomposites by ion-beam processing. *Journal of Applied Physics*, 93(5), 2003.
- [96] R. Behrisch and M. T. Robinson. *Sputtering by Particle Bombardment I*. New York, 1981.
- [97] Oak Ridge National Laboratory. Marlowe—computer simulation of atomic collisions in crystalline solids—version 15b. 2002.
- [98] G. Demange. Introduction à MARLOWE. *Note technique*, (DMN/SRMA/LA2M/NT/2014-3463/A), 2014.
- [99] M. T. Robinson. The binary collision approximation : background and introduction. *Proceedings of the International Conference on Computer Simulations of Radiation Effects in Solids*, 141, August 1992.
- [100] M. T. Robinson. Attractive Interaction Potentials and the Binary Collision Approximation. *Radiation Effects and defects in Solids*, 141, 2001.
- [101] M. T. Robinson and I. M. Torrens. Computer simulation of atomic-displacement cascades in solids in the binary collision approximation. *Physical Review B*, 9(12), 1974.
- [102] J. Lindhard, M. Scharff, and Shiøtt H. E. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 33, 1963.

BIBLIOGRAPHIE

- [103] J. Ziegler. TRIM Manual. *Computers & Mathematics with Applications*.
- [104] R. A. Enrique and P. Bellon. Self organized Cu-Ag nanocomposites synthesized by intermediate temperature ion-beam mixing. *Applied Physics Letters*, 78, 2001.
- [105] A. G. Khachaturyan. *Theory of structural transformations in solids*. Courier Corporation, 1983.
- [106] B. Y. Tsaur, S. S. Lau, and J. W. Mayer. *Applied Physics Letters*, 36 :823, 1980.
- [107] S. Y. Hu and L. Q. Chen. A phase-field model for evolving microstructures with strong elastic inhomogeneity. *Acta Materialia*, 49(11) :1879 – 1890, 2001.
- [108] D. B. Butrymowicz, J. R. Manning, and M. E. Read. Diffusion in copper and copper alloys part iv. diffusion in systems involving elements of group viii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, (1), 1976.
- [109] A. Kuper and al. Self-Diffusion Copper. *Physical review*, 970 :2–3, 1954.
- [110] A. K. Bandyopadhyay and S. K. Sen. Self-Interstitial Formation Energy (Both Split and Non-Split) in Noble Metals. *Physica Status Solidi*, 519(157) :519–530, 1990.
- [111] S. M. Foiles and al. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical Review B*, 33(12), 1986.
- [112] K. Nordlund and R. Averback. Role of Self-Interstitial Atoms on the High Temperature Properties of Metals. *Physical Review Letters*, 80(19) :4201–4204, May 1998.
- [113] J. B. Adams, S. M. Foiles, and W.G. Wolfer. Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method. *Journal of Material Research*, 4(1), February 1988.
- [114] P. Wynblatt. On the formation and migration entropies of vacancies in metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30 :2201–2211, 1969.
- [115] J. D. Mcgervey and W. Triftsh. Vacancy formation energies in copper and silver from positron annihilation. *Physics Letters*, 44(1), 1973.
- [116] W. Triftshäuser and J. D. McGervey. Monovacancy formation energy in copper, silver, and gold by positron annihilation. *Applied physics*, 6(2) :177–180, 1975.
- [117] G. Neumann and al. Self-diffusion : Self-diffusion in bcc metals. *Solid State Phenomena*, 88(40), 2002.
- [118] L. C. Wei and R. S. Averback. Phase evolution during ion-beam mixing of Ag–Cu. *Journal of Applied Physics*, 81(2) :613, 1997.
- [119] A. Guinier and G. Fournet. Small-angle scattering of x-rays. *Acta Crystallographica*, 9(10) :839, Oct 1956.
- [120] S. Shao, J. Wang, A. Misra, and R. G. Hoagland. Spiral patterns of dislocations at nodes in (111) semi-coherent fcc interfaces. *Scientific Reports*, 3(2448), 2013.

- [121] J. W. Cholewa and T. Dlotko. Global attractor for the Cahn-Hilliard system. 49(April 1993), 1994.
- [122] G. Fusco and J. K. Hale. Slow-Motion Manifolds, Dormant Instability, and Singular Perturbations. 1(1) :75–94, 1989.
- [123] S. Wilson, P. F. Bernath, and R. McWeeny. *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry*. 2003.
- [124] P. Sigmund. Particle Radiation and Radiation Effects. *Springer Series in Solid State Sciences*, 151, 2006.
- [125] M. Hou. Linear collision sequences in fcc and L1₂ metals : A computer simulation study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 187, 2001.
- [126] C. J. Smithells. *Smithells Metals Reference Book*. 1983.
- [127] R. A. Johnson. Phase stability of fcc alloys with the embedded-atom method. *Physical Review B*, 41(4), 1989.
- [128] F. Fang, X. L. Shu, H. Q. Deng, W. Y. Hu, and M. Zhu. Modified analytic EAM potentials for the binary immiscible alloy systems. *Materials Science and Engineering A*, 355, 2003.
- [129] H. L. Heinisch, D. M. Schwartz, R. G. Ariyasu, and S. E. Cascadden. *Radiation effects*, 39, 1978.
- [130] H. L. Heinisch and D. M. Schwartz. The application of dynamical computer models to high energy cascades. *Journal of Nuclear Materials*, 85, 1979.
- [131] A. Souidi, C. S. Hou, C. S. Becquart, and C. Domain. Atomic displacement cascade distributions in iron. *Journal of Nuclear Materials*, 295, 2001.
- [132] R. Benedek. Spatial characteristics of displacement cascades in metals. *Journal of Applied Physics*, 52, 1981.
- [133] M. Hou and Z. Pan. Collision cascades in Cu, Au and Cu₃Au : a comparison between molecular dynamics and the binary collision approximation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 90, 1994.
- [134] J. M. Hernandez-Mangas, J. Arias, M. Bailon, M. Jaras, and J. Barbolla. Improved binary collision approximation ion implant simulators. *Journal of Applied Physics*, 91, 2002.
- [135] S. Saito, A. M. Ito, A. Takayama, T. Kenmotsu, and H. Nakamura. Hybrid simulation between molecular dynamics and binary collision approximation codes for hydrogen injection into carbon material. *Journal of Nuclear Materials*, 415 :53, 2011.
- [136] M. Jaraiz, G. H. Gilmer, D. M. Stock, and T. Diaz de la Rubia. Defects from implantation in silicon by linked Marlowe-molecular dynamics calculations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 102, 1995.
- [137] Annalen der Physik, editor. *Zur Theorie der spezifischen Warmen*. 1912.

BIBLIOGRAPHIE

- [138] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, volume 56. 1976.
- [139] E. Antoshchenkova, L. Luneville, D. Simeone, R. E. Stoller, and M. Hayoun. Fragmentation of displacement cascades into subcascades : A molecular dynamics study. *Journal of Nuclear Materials*, 458(0) :168 – 175, 2015.
- [140] R. E. Stoller. *Primary Radiation Damage Formation*. Oak Ridge, 2012.
- [141] M. J. Norgett, M. T. Robinson, and M. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design*, 33, 1975.
- [142] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, and F. A. Garner. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 310, 2013.

Annexe A

Propriétés du schéma numérique

A.1 Convergence des solutions de l'équation déterministe vers un attracteur global

Nous partons de l'équation du problème en coordonnées réduites :

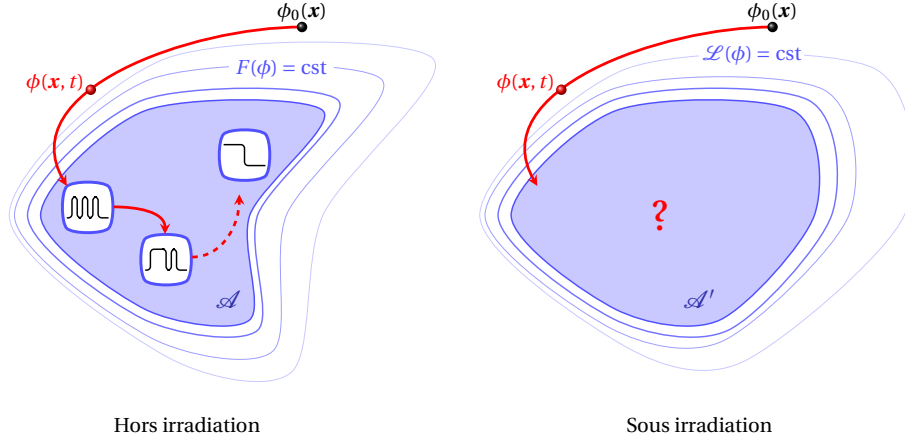
$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 [f'_\lambda(\phi) - \nabla^2 \phi] + W(p_R * \phi - \phi) \\ \nabla \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \nabla^3 \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad \forall \mathbf{x} \in \partial\Omega \\ \phi(\mathbf{x}, 0) = \phi_0(\mathbf{x}), \quad \mathbf{x} \in \Omega, \end{cases} \quad (\text{A.1.1})$$

où ∇^2 est le Laplacien en espace, Ω un domaine fermé et borné (un cube dans notre étude), W une constante et p_R une fonction de $L^2(\Omega)$. Sans le terme d'irradiation $W(p_R * \phi - \phi)$, cette équation se ramène à l'équation de Cahn-Hilliard, pour laquelle ont déjà été démontrées l'existence et l'unicité d'une solution forte $\phi \in L^2([0, T], H_0^4(\Omega)) \cap H^1([0, T], L_0^2(\Omega))$, pour tout $T > 0$ et pour toute condition initiale ϕ_0 dans $L_0^2(\Omega)$ [121]. Nous avons ici introduit les espaces $L_0^2(\Omega) = \{\phi \in L^2(\Omega) / \int_\Omega \phi = 0\}$ et $H_0^4(\Omega) = \{\phi \in H^4(\Omega) \cap L_0^2(\Omega) / \nabla \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0, \nabla^3 \phi(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{n} = 0\}$. Nous supposons que cette propriété d'existence et d'unicité des solutions est vérifiée pour l'équation A.1.1.

Nous désirons montrer ici que pour toute condition initiale $\phi_0 \in L_0^2(\Omega)$, la solution ϕ issue de ϕ_0 converge vers un ensemble \mathcal{A} , appelé « attracteur global », contenant tous les équilibres du systèmes [122]. Un tel ensemble est représenté en bleu figure A.1.

Song a prouvé dans [53] la convergence des solutions de l'équation de Cahn-Hilliard vers \mathcal{A} , au sens de toutes les normes $H^k(\Omega)$. Nous suivons sa méthode pour étendre partiellement ce résultat à l'équation A.1.1. Plus précisément, nous souhaitons prouver le théorème suivant :

Théorème : Pour toute condition initiale $\phi_0(\mathbf{x}) \in L_0^2(\Omega)$, la solution ϕ , issue de ϕ_0 , converge en $\|\cdot\|_h$, vers un attracteur global \mathcal{A} , où $\|\cdot\|_h$ est la norme sur l'espace H :


 FIGURE A.1 – Représentation schématique de la convergence des solutions vers un attracteur global \mathcal{A} .

$$H = \left\{ u \in H^1(\Omega) / \nabla u \cdot \mathbf{n} = 0, \int_{\Omega} u = \mu \right\}, \quad (\text{A.1.2})$$

Preuve : L'équation A.1.1 peut se réécrire sous la forme conservative suivante :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla^2 [-\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi)] \\ \mathcal{L}(\phi) \equiv F(\phi) + W(\phi), \quad W(\phi) = \frac{W}{2} (g * \phi, \phi), \quad F(\phi) = \int_{\Omega} \left(f_{\lambda}(\phi) + \frac{|\nabla \phi|^2}{2} \right) d\mathbf{x} \\ \nabla^2 g(\mathbf{x} - \mathbf{x}') = -[\delta(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|) - p_R(|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|)], \end{cases} \quad (\text{A.1.3})$$

où ∇_{ϕ} est l'opérateur différentielle de Fréchet. La convergence repose sur deux propriétés : l'existence d'une fonctionnelle de Lyapunov pour le système, et le caractère borné en norme $\|\cdot\|_h$ des solutions. Nous avons déjà évoqué que la fonctionnelle $\mathcal{L}(\phi)$ était une fonctionnelle de Lyapunov pour le système :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}(\phi)}{dt}(t) &= \left(\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi), \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) = (\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi), \nabla^2 (\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi))) \\ &= -(\nabla(\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi)), \nabla(\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi))) = -\|(\nabla(\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi)))\|_2^2 \\ &\leq -C \|\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi)\|_h^2, \end{aligned} \quad (\text{A.1.4})$$

où nous avons utilisé l'équivalence de normes sur L_0^2 et H . Ajouté au fait que $\mathcal{L}(\phi) \rightarrow \infty$ si et seulement si $\|\phi\|_2 \rightarrow \infty$, \mathcal{L} est bien une fonctionnelle de Lyapunov. Soit alors une condition initiale ϕ_0 issue d'un borné $U \subset H$ (nous exigeons à ce stade un degré de régularité supérieur, puis nous étendrons le résultat à $\phi \in L_0^2(\Omega)$). L'intégration de A.1.4 permet d'écrire :

$$\mathcal{L}(\phi) = -\int_0^t \|\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi)\|_h^2 dt + \mathcal{L}(\phi_0). \quad (\text{A.1.5})$$

Il est alors nécessaire de faire appel à la forme exacte de $\mathcal{L}(\phi)$ fournie par A.1.3 : en notant de manière générique $f_{\lambda}(x) = \sum_{k=1}^4 \frac{a_k}{k} x^k$, avec $a_1 = 0$, $a_2 = 3\lambda^2 - 1$, $a_3 = -\lambda$ et $a_4 = 1$, $\mathcal{L}(\phi)$ se réécrit :

$$\mathcal{L}(\phi) = \int_{\Omega} \left[\sum_{k=1}^4 \frac{a_k}{k} \phi^k + \frac{|\nabla \phi|^2}{2} \right] d\mathbf{x} + \frac{W}{2} (g * \phi, \phi) \geq \int_{\Omega} \left[\sum_{k=1}^3 \frac{a_k}{k} \phi^k + \frac{a_4}{4} \phi^4 + \frac{|\nabla \phi|^2}{2} \right] d\mathbf{x}, \quad (\text{A.1.6})$$

où nous avons utilisé la positivité de $W(\phi)$:

$$W(\phi) = \frac{W}{2} (g * \phi, \phi) = \frac{W}{2} (\hat{g} \hat{\phi}, \hat{\phi}) = \frac{W}{2} \left\| \sqrt{\hat{g}} \hat{\phi} \right\|_2^2 \geq 0. \quad (\text{A.1.7})$$

En suivant alors les calculs de [53], il est possible de montrer qu'il existe deux constantes positives C_1 et C_2 telles que :

$$\mathcal{L}(\phi) \geq C_1 \int_{\Omega} [a_4 \phi^4 + |\nabla \phi|^2] d\mathbf{x} - C_2. \quad (\text{A.1.8})$$

En utilisant l'expression A.1.5 de $\mathcal{L}(\phi)$, nous obtenons :

$$C_1 \int_{\Omega} [a_4 \phi^4 + |\nabla \phi|^2] d\mathbf{x} - C_2 \leq - \int_0^t \left\| \nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi) \right\|_h^2 dt + \mathcal{L}(\phi_0) \iff \left\| \phi \right\|_h \leq C(\phi_0), \quad (\text{A.1.9})$$

où la constante $C(\phi_0) = C(\mathcal{L}(\phi_0))$ rend ce caractère borné dépendant de la condition initiale : pour une condition initiale ϕ_0 dans un borné U de H , la solution issue de ϕ_0 est bornée. Ainsi, pour $\phi_0 \in U$ donnée, l'ensemble $\{u / \|u\|_h \leq C(\phi_0)\}$ est fermé et borné dans H . Comme l'injection de H dans L^2 est compacte, cet ensemble est lui-même un compact. Il existe donc une limite en norme $\|\cdot\|_2$ pour ϕ . Par la propriété de Lyapunov A.1.4, cette limite est unique et c'est un point d'équilibre de \mathcal{L} .

Il est possible d'obtenir plus de régularité dans la convergence. Pour cela nous introduisons le semi-groupe $S(t) = e^{tL}$ associé à l'opérateur à domaine $L : \phi \in H_0^4(\Omega) \longrightarrow -\nabla^4 \phi$, tel que toute solution $\phi \in H_0^4(\Omega)$ issue de $\phi_0 \in L_0^2(\Omega)$, s'écrit par la méthode de la variation de la constante à l'instant t :

$$\phi = e^{tL} \phi_0 + \int_0^t e^{(t-\tau)L} [-\sqrt{-L}] (f_{\lambda}(\phi) + W g * \phi) d\tau. \quad (\text{A.1.10})$$

Ceci nous permet d'estimer la norme $\|\phi\|_h$, équivalente à $\|L^{1/4} \phi\|_2$, pour toute condition initiale ϕ_0 de U :

$$\begin{aligned} \|\phi\|_h &= \left\| e^{tL} \phi_0 + \int_0^t e^{(t-\tau)L} [-\sqrt{-L}] (f_{\lambda}(\phi) + W g * \phi) d\tau \right\|_h \\ &\leq C \left[\|\phi_0\|_h + \int_0^t (\|(-L)^{1/2+1/4} e^{(t-\tau)L} (f_{\lambda}(\phi)) + W(-L)^{1/4} e^{(t-\tau)L} (-L)^{1/2} (g * \phi)\|_2) d\tau \right] \\ &\leq C'' \left[\|\phi_0\|_2 + \int_0^t (\|(-L)^{3/4} e^{(t-\tau)L}\| \|f_{\lambda}(\phi)\|_2 + W \|(-L)^{1/4} e^{(t-\tau)L}\| \|(p_R - \delta) * \phi\|_2) d\tau \right], \end{aligned} \quad (\text{A.1.11})$$

où nous avons utilisé successivement le fait que la norme d'opérateur $\|e^{tL}\|$ est inférieure à 1, comme L est un opérateur strictement négatif sur $H_0^4(\Omega)$, puis la commutation de l'exponentielle d'opérateur

avec l'opérateur. De plus, pour tout $t > 0$, $S(t)$ vérifie aussi la propriété suivante : $(-L)^\alpha S(t)$ est borné et $\|(-L)^\alpha S(t)\| \leq C t^{-\alpha} e^{-\delta t}$, avec δ et C des constantes strictement positives,¹ que nous utilisons avec $\alpha = 3/4$ et $\alpha = 1/4$, et $t - \tau > 0$. Enfin, de manière évidente, comme p_R est une fonction exponentielle décroissante, $\|(p_R - \delta) * \phi\|_2 = \|(\hat{p}_R - 1)\hat{\phi}\|_2 \leq C \|\phi\|_2$. De plus, par continuité de f'_λ , $\|f'_\lambda(\phi)\|_2 \leq C' \|\phi\|_2$. In fine, en utilisant A.1.9, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \|\phi\|_h &\leq C'(\phi_0) \left[1 + C \int_0^t t^{-3/4} e^{-\delta t} d\tau + C' \int_0^t t^{-1/4} e^{-\delta' t} d\tau \right] \\ &\leq C''(\phi_0). \end{aligned} \quad (\text{A.1.12})$$

Finalement, en utilisant la propriété de $\mathcal{L}(\phi)$ selon laquelle $\mathcal{L}(\phi_0) \rightarrow +\infty$ si et seulement si $\|\phi_0\|_h \rightarrow \infty$, pour toute condition initiale ϕ_0 de U , $\mathcal{L}(\phi_0)$ est bornée par une constante C , indépendante de ϕ_0 . Ainsi, l'inégalité A.1.9 se réécrit avec C indépendante de ϕ . En conclusion, toute solution ϕ , issue de $\phi_0 \in L_0^2(\Omega)$, converge en norme H vers l'attracteur \mathcal{A} , et celui-ci est donc global. De plus, en vertu du nombre fini d'équilibres de \mathcal{L} , \mathcal{A} est un ensemble borné.

Ce résultat est indispensable pour développer le schéma, dans la mesure où il garantit la convergence des solutions continues, et justifie le schéma temporel par décomposition des gradients dont la convergence des solutions discrétisées procède de la minimisation de \mathcal{L} jusqu'à l'attracteur.

A.2 Schéma semi-implicite en temps : stabilité et constante de découpage des gradients

L'équation rentre dans le cadre des systèmes à gradient. Pour toutes fonctions ϕ et ψ dans H_0^4 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} = -\nabla^2 [-\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi)] \\ \mathcal{L}(\phi) \rightarrow +\infty \Leftrightarrow \|\phi\|_h \rightarrow \infty \\ (H_\phi \mathcal{L}(\psi)\phi, \phi) \geq \lambda, \quad \lambda \in \mathbb{R}. \end{cases} \quad (\text{A.2.1})$$

où nous avons noté $H_\phi \mathcal{L}(\psi)\phi$ la Hessienne de \mathcal{L} , prise en ψ et appliquée à ϕ . Celle-ci s'écrit ici :

$$H_\phi \mathcal{L}(\psi) : \phi \longrightarrow f''_\lambda(\psi) \times \phi - \nabla^2 \phi + W'(\phi), \quad (\text{A.2.2})$$

où $W'(\phi) = Wg * \phi$, par définition A.1.3 de $W(\phi)$. Or, d'après A.1.7, $W(\phi)$ est une quantité positive. Ainsi, comme $\int_\Omega [\phi(-\nabla^2)\phi] d\mathbf{x} \geq 0$, et $\min f''_\lambda(\phi) = -1$, nous obtenons bien la troisième propriété des systèmes à gradient, avec $\lambda = -1$:

$$(H_\phi \mathcal{L}(\psi)\phi, \phi) = \int_\Omega [f''_\lambda(\psi)\phi^2 + \phi(-\nabla^2)\phi] d\mathbf{x} + 2W(\phi) \geq -1. \quad (\text{A.2.3})$$

1. Ce résultats traduit simplement la domination de l'exponentiel d'opérateur sur tout polynôme de l'opérateur

Nous suivons la même démarche que Eyre [73] pour les systèmes à gradient en dimension finie, et nous étendons la méthode à notre système (dimension infinie). Nous ne revenons pas ici sur l'idée sous-jacente de la méthode, mais nous nous limitons à démontrer sa validité point par point.

Preuve du théorème général sur la gradient stabilité du schéma

Nous démontrons dans cette étape le théorème suivant : soit \mathcal{L}_c et \mathcal{L}_e deux fonctionnelles telles que $\mathcal{L} = \mathcal{L}_c - \mathcal{L}_e$, vérifiant les 2 propriétés suivantes :

- ① \mathcal{L}_e et \mathcal{L}_c sont des fonctions strictement convexes de $C^2(H, \mathbb{R})$.
- ② $(H_\phi \mathcal{L}_e(\psi)\phi, \phi) \geq \frac{-\lambda}{2}$ où λ est la constante introduite dans A.2.1 (= 1 dans notre étude).

Alors le schéma semi implicite suivant :

$$\begin{cases} \frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = -\nabla^2 [-\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) + \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n)] \\ \phi^0 = \phi_0, \end{cases} \quad (\text{A.2.4})$$

définissant la suite de solutions semi-discrétisées $(\phi^n)_{n \in \mathbb{N}}$ de fonctions de $H_0^4(\Omega)$, est inconditionnellement gradient-stable, c'est-à-dire que pour tout pas de temps Δt , il existe une fonctionnelle \mathcal{F} qui vérifie les deux propriétés suivantes :

- ① $\mathcal{F}(\phi) \rightarrow +\infty \Leftrightarrow \|\phi\|_h \rightarrow \infty$.
- ② $\mathcal{F}(\phi^{n+1}) \leq \mathcal{F}(\phi^n) \forall n \geq 0$.

En prenant $\mathcal{F} \equiv \mathcal{L}$, la première propriété est évidente. La démonstration repose sur trois lemmes préliminaires.

Lemme 1 : $\mathcal{L}(\phi) - \mathcal{L}(\psi) \leq (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi), \phi - \psi) + \frac{|\lambda|}{2} \|\phi - \psi\|_2^2, \quad \forall \phi, \psi \in H^2(\Omega)$.

Preuve : Elle repose sur le développement exact de Taylor-Lagrange de $\mathcal{L} \in C^2(H^2(\Omega), \mathbb{R})$ autour de ϕ . $\forall h \in H^2(\Omega)$:

$$\mathcal{L}(\phi + h) = \mathcal{L}(\phi) + (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi), h) + \frac{1}{2} (H_\phi \mathcal{L}(\xi) h, h), \quad (\text{A.2.5})$$

avec $\xi = \phi + \theta h$, $\theta \in]0, 1[$. En posant $h = \psi - \phi$, il vient :

$$\mathcal{L}(\phi) - \mathcal{L}(\psi) = (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi), \phi - \psi) - \frac{1}{2} (H_\phi \mathcal{L}(\xi)(\phi - \psi), \phi - \psi). \quad (\text{A.2.6})$$

Or, selon la définition A.2.1 des systèmes à gradient, $\lambda \leq (H_\phi \mathcal{L}(u) v, v)$ avec $\lambda < 0$, soit $|\lambda| \geq -(H_\phi \mathcal{L}(u) v, v)$ pour toutes fonctions $u, v \in H^2(\Omega)$, d'où le lemme 1.

Lemme 2 : Il existe $\lambda' > 0$ tel que $(\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\psi), \phi - \psi) \geq \lambda' \|\phi - \psi\|_2^2$.

Preuve : D'après le théorème des valeurs intermédiaires, il existe une fonction $\theta \in H^2(\Omega)$ telle que $\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\psi) = H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)(\phi - \psi)$, et donc telle que $(\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\psi), \phi - \psi) = (H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)(\phi - \psi), \phi - \psi)$.

$\psi), \phi - \psi)$. Or, d'après les hypothèses du théorème, $(H_\phi \mathcal{L}_e(\psi)\phi, \phi) \geq \frac{-\lambda}{2}$. Ainsi, le spectre de $H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)$ est inclus dans $]|\lambda|/2, +\infty[$, indépendamment du choix de θ . Il existe donc $\lambda_{\min}^e > 0$ telle que :

$$0 < \lambda_{\min}^e \|\phi - \psi\|_2^2 \leq (H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)(\phi - \psi), \phi - \psi), \quad (\text{A.2.7})$$

et donc, en utilisant que $(\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\psi), \phi - \psi) = (H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)(\phi - \psi), \phi - \psi)$, nous obtenons que $\lambda_{\min}^e \|\phi - \psi\|_2^2 \leq (\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\psi), \phi - \psi)$, d'où le lemme avec $\lambda' = \lambda_{\min}^e$.

Lemme 3 : $\lambda' \geq |\lambda|/2$.

Preuve : D'après le lemme précédent, $\lambda' = \lambda_{\min}^e$, qui est la borne inférieure la plus fine du spectre de $H_\phi \mathcal{L}_e(\theta)$, et donc la valeur supérieure des minorants de $(H_\phi \mathcal{L}_e(\psi)\phi, \phi)$, dont fait partie $|\lambda|/2$, d'où le lemme.

Il est maintenant possible de prouver le théorème en s'appuyant sur les 3 lemmes précédents. Tout d'abord, l'application du lemme 1 à $\phi = \phi^{n+1}$ et $\psi = \phi^n \in H_0^4$ permet d'écrire que $\mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) \leq (\nabla_\phi \mathcal{L}(\phi^{n+1}), \phi^{n+1} - \phi^n) + \frac{|\lambda|}{2} \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2$. En décomposant \mathcal{L} en $\mathcal{L}_c - \mathcal{L}_e$, il vient :

$$\mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) \leq (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^{n+1}), \phi^{n+1} - \phi^n) + \frac{|\lambda|}{2} \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2. \quad (\text{A.2.8})$$

En introduisant ensuite le schéma A.2.4, écrit *contre* $[-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n)$, où $[-\nabla^2]^{-1}$ est l'inverse de l'opérateur Laplacien pris sur le domaine $H_0^2(\Omega)$:

$$\left(\frac{1}{\Delta t}(\phi^{n+1} - \phi^n), [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) + \left(-\nabla^2 [\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n)], [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) = 0. \quad (\text{A.2.9})$$

Par la double utilisation de la formule de Green, où les termes de bord disparaissent en raison des conditions de Neumann homogènes aux bords, il vient :

$$\begin{aligned} \left(-\nabla^2 [\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n)], [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) &= \left(\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), -\nabla^2 [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) \\ &= \left(\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), \phi^{n+1} - \phi^n \right). \end{aligned} \quad (\text{A.2.10})$$

Ensuite, l'opérateur $[-\nabla^2]^{-1}$ est défini positif sur $H_0^2(\Omega)$, et nous notons $\lambda^{\text{inv}} > 0$ la valeur inférieure de son spectre. Il est possible d'écrire, par définition de λ^{inv} :

$$\begin{aligned} \left(\phi^{n+1} - \phi^n, [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) &\geq \lambda^{\text{inv}} \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2 \\ \iff -\frac{1}{\Delta t} \left(\phi^{n+1} - \phi^n, [-\nabla^2]^{-1}(\phi^{n+1} - \phi^n) \right) &\leq -\frac{1}{\Delta t} \lambda^{\text{inv}} \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2. \end{aligned} \quad (\text{A.2.11})$$

En injectant A.2.9, A.2.10 et A.2.11 dans A.2.8, nous obtenons finalement :

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) &\leq \left(\frac{|\lambda|}{2} - \frac{\lambda^{\text{inv}}}{\Delta t} \right) \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2 + (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^{n+1}), \phi^{n+1} - \phi^n) \\
&\quad - (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), \phi^{n+1} - \phi^n) \\
\iff \mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) &\leq \left(\frac{|\lambda|}{2} - \frac{\lambda^{\text{inv}}}{\Delta t} \right) \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2 - (\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), \phi^{n+1} - \phi^n).
\end{aligned} \tag{A.2.12}$$

Enfin, le lemme 2 nous assure du fait que $(\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), \phi^{n+1} - \phi^n) \geq \lambda' \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2$, soit $-(\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi^n), \phi^{n+1} - \phi^n) \leq -\lambda' \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2$. Au total, nous obtenons que :

$$\mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) \leq - \left(-\frac{|\lambda|}{2} + \frac{\lambda^{\text{inv}}}{\Delta t} + \lambda' \right) \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2, \tag{A.2.13}$$

qui, en utilisant le lemme 3, permet d'obtenir le théorème :

$$\mathcal{L}(\phi^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi^n) \leq -C \|\phi^{n+1} - \phi^n\|_2^2 \leq 0, \tag{A.2.14}$$

avec $C = -\frac{|\lambda|}{2} + \frac{\lambda^{\text{inv}}}{\Delta t} + \lambda' > 0$.

Étude l'erreur de consistance pour un découpage linéaire des gradients

Nous rappelons le principe du découpage linéaire. Celui-ci est donné par :

$$\begin{cases} \mathcal{L}_c(\phi) = \frac{1}{2} \|\nabla \phi\|_2^2 + \frac{A_c}{2} \|\phi\|_2^2 + W(\phi) \\ \mathcal{L}_e(\phi) = \mathcal{L}_c(\phi) - \mathcal{L}(\phi). \end{cases} \tag{A.2.15}$$

où A_c est une constante. Il convient de déterminer les valeurs de A_c vérifiant le théorème A.2.4. Tout d'abord, \mathcal{L}_c est strictement convexe de manière évidente. Ensuite, $\mathcal{L}_e(\phi) = \int_\Omega \left[\frac{A_c}{2} \phi^2 - f_\lambda(\phi) \right] d\mathbf{x}$. Par conséquent, $H_\phi \mathcal{L}_e(\phi) : \psi \longrightarrow -f_\lambda''(\phi)\psi + A_c\psi$. Pour vérifier en même temps la stricte convexité de \mathcal{L}_e et l'inégalité $(H_\phi \mathcal{L}_e(\psi)\phi, \phi) \geq \frac{-\lambda}{2}$, il est nécessaire et suffisant de garantir que $-f_\lambda''(\phi) + A_c \geq \frac{|\lambda|}{2}$ sur l'intervalle I , tel que $\phi(\mathbf{x}, t) \in I$ pour tout \mathbf{x} de Ω , et tout temps $t \geq 0$. Ainsi, la constante A_c doit être choisie de telle manière que :

$$A_c \geq \frac{|\lambda|}{2} + \max_I f_\lambda''. \tag{A.2.16}$$

Il est maintenant possible de calculer l'erreur de consistance du schéma, pour justifier d'une part qu'un tel schéma est d'ordre 1, et d'autre part que l'erreur de consistance augmente linéairement avec A_c , et donc que $\frac{|\lambda|}{2} + \max_I f_\lambda''$ est la valeur optimale de A_c au sens de l'erreur locale. Nous introduisons ainsi l'erreur de consistance $\epsilon_{\Delta t}^n$, et nous effectuons un développement de Taylor des solutions exactes ϕ de l'équation continue, autour de $t^{n+1/2} = (n+1/2)\Delta t$:

$$\begin{cases} \phi(\mathbf{x}, t^{n+1}) = \phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} + \Delta t/2) = \phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3) \\ \phi(\mathbf{x}, t^n) = \phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} - \Delta t/2) = \phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3). \end{cases} \quad (\text{A.2.17})$$

De manière évidente :

$$\begin{cases} \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1})) = \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c\left(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3)\right) \\ \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^n)) = \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e\left(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) - \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3)\right). \end{cases} \quad (\text{A.2.18})$$

Ces deux quantités admettent chacune un développement de Taylor autour de $\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})$. En posant $h^+ = \frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3)$ et $h^- = -\frac{\Delta t}{2} \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3)$, il vient par composition des dérivées :

$$\begin{cases} \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} + h^+)) = \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) + H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) h^+ + O(h^+) \\ \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} + h^-)) = \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) + H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) h^- + O(h^-), \end{cases} \quad (\text{A.2.19})$$

où $O(h^{\pm}) = O(\Delta t^3)$. Enfin, un dernier calcul préliminaire nous apprend que :

$$\begin{aligned} \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^n)) - \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1})) &= \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} + h^-)) - \nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2} + h^+)) \\ &- [H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) + H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}))] \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) \\ &+ [H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) - H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}))] \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (\text{A.2.20})$$

Nous pouvons (enfin !) calculer l'erreur locale de troncature $\epsilon_{\Delta t}^n$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\Delta t}^n &= \phi(\mathbf{x}, t^{n+1}) - \phi(\mathbf{x}, t^n) - \Delta t \nabla^2 [\nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1})) - \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^n))] \\ &= \frac{\Delta t^2}{2} \nabla^2 [H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) + H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}))] \frac{\partial \phi}{\partial t}(\mathbf{x}, t^{n+1/2}) + O(\Delta t^4) \\ &= \frac{\Delta t^2}{2} \nabla^2 [H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2})) + H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}))] \nabla^2 [\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi(\mathbf{x}, t^{n+1/2}))] + O(\Delta t^4) \\ &= O(\Delta t^2). \end{aligned} \quad (\text{A.2.21})$$

L'erreur de troncature est bien d'ordre 2. Ainsi, l'erreur globale de consistance est d'ordre 1, et le schéma développé est bien d'ordre 1 en temps. Enfin, pour le découpage linéaire des gradients,

$$\begin{cases} H_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi) \psi = A_c \psi - \nabla^2 \psi + W'(\psi) \\ H_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi) \psi = (-f''_{\lambda}(\phi) + A_c) \psi, \end{cases} \quad (\text{A.2.22})$$

et donc $H_\phi \mathcal{L}_c(\phi)\psi + H_\phi \mathcal{L}_e(\phi)\psi = 2A_c\psi - \nabla^2\psi - f'_\lambda(\phi)\psi + W'(\psi)$. Comme $2A_c\psi - f'_\lambda(\phi)\psi \geq 0$, $\epsilon_{\Delta t}^n$ augmente bien linéairement avec A_c .

Choix du découpage du gradient

Nous retrouvons maintenant la valeur de A_c avec l'expression de f_λ de notre étude. Nous avons montré que la valeur optimale au sens de l'erreur de troncature de A_c était donnée par :

$$A_c = \frac{|\lambda|}{2} + \max_I f''_\lambda, \quad (\text{A.2.23})$$

où I est le plus petit intervalle tel que $\phi(\mathbf{x}, t) \in I$ pour tout \mathbf{x} de Ω tout $t \geq 0$. Ici, la fonctionnelle f_λ et ses dérivées successives prennent la forme suivante :

$$f_\lambda(\phi) = \frac{3\lambda^2 - 1}{2}\phi^2 - \lambda\phi^3 + \frac{\phi^4}{4}, \quad f'_\lambda(\phi) = (3\lambda^2 - 1)\phi - 3\lambda\phi^2 + \phi^3, \quad f''_\lambda(\phi) = (3\lambda^2 - 1) - 6\lambda\phi + 3\phi^2. \quad (\text{A.2.24})$$

Dans notre étude, $I = [-1 + \lambda, 1 + \lambda]$. Le maximum de f''_λ sur I est donc atteint nécessairement à ses bornes, ou en son extremum -1 , atteint en λ . Les calculs fournissent $f''_\lambda(1 + \lambda) = f''_\lambda(-1 + \lambda) = 2$. La valeur optimale de A_c est donc bien $5/2$.

A.3 Approche spectrale et conservation de la gradient stabilité

L'approche spectrale consiste à projeter l'équation 3.1.6 sur l'espace S_N engendré par la base des vecteurs propres du Laplacien avec conditions homogènes au bord d'un domaine carré [74] :

$$S_N = \text{Vect} \left\{ (x_\ell)_{\ell \leq d} \rightarrow \prod_{\ell=1}^d \cos(k_{i_\ell} x_\ell), \quad k_{i_\ell} = i_\ell \frac{\pi}{L}, \quad i_\ell \leq N \right\}, \quad (\text{A.3.1})$$

où $d \leq 3$ est la dimension d'étude, et N correspond à l'ordre de troncature de la série de Fourier, puis à résoudre la projection sur S_N de l'équation 3.1.6 :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi_N}{\partial t} = \nabla^2 P_N [f'_\lambda(\phi_N)] - \nabla^4 \phi_N + P_N [W(p_R * \phi - \phi)] \\ \phi_N^0 = P_N[u_0]. \end{cases} \quad (\text{A.3.2})$$

Dans cette équation, nous avons noté P_N le projecteur sur S_N , et introduit la solution ϕ_N de cette équation :

$$\phi_N(\mathbf{x}, t) = \sum_{\ell \leq d} \sum_{i_\ell=1}^N \hat{\phi}_{i_\ell}(t) \prod_{m=d} \cos(k_{i_\ell} x_m). \quad (\text{A.3.3})$$

La décomposition sur la base des cosinus est due aux conditions de dérivées d'ordre impair nulles au bord.

\mathcal{L} est une fonctionnelle de Lyapunov pour les solutions de l'équation projetée

Le premier point à vérifier est que \mathcal{L} reste une fonctionnelle de Lyapunov pour les solutions continues de l'équation projetée A.3.2, soit en particulier $\frac{d\mathcal{L}(\phi_N)}{dt}(t) \leq 0$:

$$\frac{d\mathcal{L}(\phi_N)}{dt}(t) = \left(\nabla_{\phi} \mathcal{L}(\phi_N), \frac{\partial \phi_N}{\partial t} \right) = (-\nabla^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N), -\nabla^4 \phi_N + \nabla^2 P_N [f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N)]). \quad (\text{A.3.4})$$

Nous introduisons alors l'opérateur dérivation $D = \sqrt{-\nabla^2}$. Cet opérateur commute avec le projecteur P_N . Ceci nous permet de réécrire A.3.4 sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}(\phi_N)}{dt}(t) &= (-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N), -D^4 \phi_N + D^2 P_N [f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N)]) \\ &= -(D(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N)), D(-D^2 \phi_N + P_N [f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N)])), \end{aligned} \quad (\text{A.3.5})$$

où nous avons utilisé la formule de Green. Ensuite, nous utilisons les deux propriétés suivantes des projecteurs : $\phi_N \in S_N$, et donc $P_N[\phi_N] = \phi_N$, et $(u, \phi) = (P_N[u], \phi)$ pour toute fonction ϕ de S_N . Ceci nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{L}(\phi_N)}{dt}(t) &= -(P_N [D(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N))], P_N [D(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N))]) \\ &= -\|P_N [D(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N))]\|_2^2 = -\|D(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N))\|_2^2 \\ &\leq -C \|(-D^2 \phi_N + f'_{\lambda}(\phi_N) + W'(\phi_N))\|_h^2, \quad C > 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3.6})$$

où nous avons finalement utilisé le théorème de Plancherel pour l'équivalence des normes sur Ω . Ceci montre que \mathcal{L} est aussi une fonctionnelle de Lyapunov (les autres propriétés sont évidentes) le long des solutions de l'équation projetée.

Discrétisation totale : validité de la preuve de décomposition des gradients appliquée à l'équation projetée sur S_N

Il est important de noter qu'il aurait été possible, et même plus rapide, d'inverser les étapes de projection sur S_N et de discrétisation en temps, mais le discours aurait perdu en intelligibilité. À défaut de refaire l'intégralité de la preuve, nous mettons en évidence les points clefs de la preuve de décomposition du gradient et nous soulignons les points sensibles de son application à l'approche spectrale. Nous introduisons la suite des solutions spectrales discrétisées en temps (ϕ_N^n) , telles que $\phi_N^n \in S_N$ pour tout $n \geq 0$. Celles-ci sont définies par le schéma spectral suivant :

$$\begin{cases} \frac{\phi_N^{n+1} - \phi_N^n}{\Delta t} = -\nabla^2 (P_N [-\nabla_{\phi} \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) + \nabla_{\phi} \mathcal{L}_e(\phi_N^n)]) \\ \phi_N^0 = P_N [\phi_0], \end{cases} \quad (\text{A.3.7})$$

Il s'agit de montrer que la propriété de Lyapunov discrète est conservée pour la suite de solutions de ce schéma : $\mathcal{L}(\phi_N^{n+1}) < \mathcal{L}(\phi_N^n)$. De manière évidente, les lemmes 1, 2 et 3 sont toujours valables, car ils ne font appel qu'à des propriétés mécaniques de \mathcal{L} , \mathcal{L}_e et \mathcal{L}_c . De même, les étapes A.2.8, A.2.9, A.2.10 et A.2.11 du théorème sont inchangées. Nous repartons de l'étape suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{L}(\phi_N^{n+1}) - \mathcal{L}(\phi_N^n) &\leq (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1}), \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) \\ &\quad - (P_N [\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1})] - P_N [\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1})], \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) \\ &\quad + \frac{|\lambda|}{2} \|\phi_N^{n+1} - \phi_N^n\|_2^2 - (\phi_N^{n+1} - \phi_N^n, [-\nabla^2]^{-1} (\phi_N^{n+1} - \phi_N^n)). \end{aligned} \quad (\text{A.3.8})$$

En utilisant la propriété du projecteur selon laquelle $(u, \psi) = (P_N[u], \psi)$, $\forall \psi \in S_N$, nous obtenons que

$$\begin{aligned} &(\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1}), \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) - (P_N [\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1})] - P_N [\nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1})], \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) \\ &= (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1}), \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) - (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^{n+1}), \phi_N^{n+1} - \phi_N^n) \\ &= (\nabla_\phi \mathcal{L}_c(\phi_N^{n+1}) - \nabla_\phi \mathcal{L}_e(\phi_N^n), \phi_N^{n+1} - \phi_N^n). \end{aligned} \quad (\text{A.3.9})$$

Le résultat est alors immédiat.

Erreur de consistance de l'approche spectrale

L'erreur de consistance engendrée par l'approche spectrale consiste seulement en l'erreur de troncature de la série des cosinus dans A.3.3. En effet, une discrétisation de type différences finies en espace approxime les opérateurs de dérivée, ce qui entraîne une erreur de consistance. Ici, les opérateurs de dérivée spatiale sont exacts, mais la série de Fourier qui converge *normalement* vers la solution, est tronquée à l'ordre N , ce qui génère une erreur. Nous notons $e_N(t)$ l'erreur spectrale définie comme l'écart en norme entre la solution exacte et la solution de A.3.2 :

$$e_N(t) = \|\phi(t) - \phi_N(t)\|_2 \leq \|\phi(t) - P_N[\phi](t)\|_2 + \|\phi_N(t) - P_N[\phi](t)\|_2, \quad (\text{A.3.10})$$

où apparaît l'erreur générée par la projection de la solution exacte ϕ sur l'espace S_N . Or, cette erreur de convergence de la série dépend de la régularité des solutions de l'équation, et vérifie au minimum :

$$\|\phi - P_N[\phi]\|_2 \leq cN^{-1} \|\phi\|_h = O(\Delta x). \quad (\text{A.3.11})$$

Ceci permet de montrer, comme cela est fait dans [74] que l'erreur spectrale de convergence vérifie elle aussi :

$$e_N(t) = O(\Delta x). \quad (\text{A.3.12})$$

Ceci indique que le schéma est d'ordre 1 en espace.

Annexe B

Approche autocohérente

B.1 Établissement de l'équation autocohérente

Nous démarrons les calculs au niveau de l'approximation linéaire de l'équation adimensionnée, présentée dans le paragraphe 3.3. Celle-ci fournit l'équation suivante :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 ([3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2] \phi - \nabla^2 \phi) + W(p_R * \phi - \phi). \quad (\text{B.1.1})$$

Établissement de l'équation différentielle linéarisée pour le facteur de structure :

L'expression 1d de la transformée de Fourier de p_R (le facteur $\alpha_d = 3/2$ en dimensions 2 et 3 est intégré à R) :

$$\hat{p}_R(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \quad (\text{B.1.2})$$

permet, par passage en espace de Fourier, d'obtenir l'équation différentielle B.1.1 dans le domaine de Fourier pour $\hat{\phi}$:

$$\frac{\partial \hat{\phi}}{\partial t} = -\mathbf{k}^2 ([3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2] \hat{\phi} + \mathbf{k}^2 \hat{\phi}) - \frac{WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \hat{\phi}. \quad (\text{B.1.3})$$

Il convient de noter que l'étude autocohérente, de par son utilisation de la transformée de Fourier continue sur \mathbb{R}^d , transforme un problème sur un domaine fini Ω avec conditions de Neumann homogène aux bords, en équation sur \mathbb{R}^d , quitte à prolonger les solutions ϕ sur \mathbb{R}^d par des fonctions de $L^2(\mathbb{R}^d)$. En multipliant formellement cette équation par $\hat{\phi}^*$, puis en appliquant l'opérateur linéaire de moyenne sur les configurations initiales, $\langle \cdot \rangle$, nous obtenons une équation sur le facteur de structure $S(\mathbf{k}, t) = \langle \hat{\phi}(\mathbf{k}, t) \hat{\phi}(\mathbf{k}, t)^* \rangle$:

$$\begin{aligned}
 \hat{\phi}^* \frac{\partial \hat{\phi}}{\partial t} &= \left(-\mathbf{k}^2 [3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2 + \mathbf{k}^2] - \frac{WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \right) \hat{\phi} \hat{\phi}^* \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{2} \frac{\partial \hat{\phi} \hat{\phi}^*}{\partial t} &= \left(-2\mathbf{k}^2 [3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2 + \mathbf{k}^2] - \frac{2WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \right) \hat{\phi} \hat{\phi}^* \\
 \Rightarrow \frac{1}{2} \frac{\partial \langle \hat{\phi} \hat{\phi}^* \rangle}{\partial t} &= \left(-\mathbf{k}^2 [3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2 + \mathbf{k}^2] - \frac{WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \right) \langle \hat{\phi} \hat{\phi}^* \rangle \\
 \Leftrightarrow \frac{\partial S(\mathbf{k}, t)}{\partial t} &= \left(-2\mathbf{k}^2 [3\lambda^2 + S(t) - 1 + \bar{\phi}^2 + \mathbf{k}^2] - \frac{2WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \right) S(\mathbf{k}, t).
 \end{aligned} \tag{B.1.4}$$

En utilisant l'idée que $\langle \phi(\mathbf{x}, t) \phi(\mathbf{x}', t) \rangle$ est la transformée de Fourier inverse de $S(\mathbf{k}, t)$, et que $(2\pi)^d S(t) = \|S(\mathbf{k}, t)\|_1$, nous obtenons :

$$G(\mathbf{u}, t) \equiv \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} d\mathbf{k} + \bar{\phi}^2 \Rightarrow G(0, t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} \equiv S(t), \tag{B.1.5}$$

ce qui nous fournit l'équation autocohérente suivante en dimension $d = 1, 2, 3$:

$$\begin{cases} \partial_t S(\mathbf{k}, t) = \left(-2\mathbf{k}^2 (\mathbf{k}^2 - 1 + S(t) + 3\lambda^2 + \bar{\phi}^2) - \frac{2WR^2 \mathbf{k}^2}{1 + \mathbf{k}^2 R^2} \right) S(\mathbf{k}, t) \\ S(t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k}. \end{cases} \tag{B.1.6}$$

La solution de B.1.6 s'écrit de manière formelle :

$$\begin{cases} S(k, t) = S(k, 0) e^{-g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k,t)} \\ g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) = 2\mathbf{k}^4 t + 2\mathbf{k}^2 Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t) + \frac{2WR^2 \mathbf{k}^2 t}{1 + \mathbf{k}^2 R^2}, \quad \text{où } Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t) \equiv \int_0^t (S(u) - [1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2]) du, \end{cases} \tag{B.1.7}$$

où λ et $\bar{\phi}$ n'interviennent dans les équations qu'au travers de la quantité $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$. Il est clair que la quantité $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$ admet formellement de 2 expressions : la première relie $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$ à $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$, et la seconde relie $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$ à $S(t)$. L'idée de la méthode est d'obtenir les deux expressions de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$ en fonction de k_m , dont l'égalisation permettra de calculer k_m .

Première expression de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$: k_m minimise $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$

La longueur d'onde caractéristique k_m du système se définit comme le minimum de la fonction radiale $S(k, t)$, et donc de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$, par rapport à k :

$$\left. \frac{\partial S(k, t)}{\partial k} \right|_{k=k_m} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k} \right|_{k=k_m} = 0. \tag{B.1.8}$$

Or, la dérivée partielle de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ par rapport à k s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{\partial g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k} &= 8k^3 t + 4kQ_{\lambda,\bar{\phi}}(t) + \frac{2WR^2 t}{(1 + k^2 R^2)^2} (2k(1 + k^2 R^2) - 2k^3 R^2) \\ &= 8k^3 t + 4kQ_{\lambda,\bar{\phi}}(t) + \frac{4WR^2 k t}{(1 + k^2 R^2)^2}. \end{aligned} \quad (\text{B.1.9})$$

L'annulation de cette dérivée en $k = k_m$ fournit une seconde expression de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$, qui vient s'ajouter à sa définition B.1.7 :

$$Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t) = -2k_m^2 t - \frac{WR^2 t}{(1 + k_m^2 R^2)^2}. \quad (\text{B.1.10})$$

Ceci constitue la première expression de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}$. Il est important de noter que cette expression de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}$ ne fait plus apparaître de dépendance en λ ni en $\bar{\phi}$. Cette dépendance est devenue implicite, par l'intermédiaire de k_m .

Deuxième expression $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$: utilisation de la méthode du col pour calculer $S(t)$

En injectant l'expression B.1.10 de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}(t)$ dans la définition B.1.7 de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$, nous obtenons une nouvelle expression reliant $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ à $k_m(t)$:

$$g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) = 2t \left(k^4 - 2k^2 k_m^2 + \frac{WR^2 k^2}{1 + k^2 R^2} - \frac{WR^2 k^2}{(1 + k_m^2 R^2)^2} \right). \quad (\text{B.1.11})$$

À partir de là, la méthode consiste à approcher $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ par son développement de Taylor en k autour de k_m . L'idée repose ici sur l'observation selon laquelle $S(k, t)$ est proche d'une gaussienne piquée autour de k_m . Nous écrivons donc $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ comme une somme de $(k - k_m)^\alpha$:

$$g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) = 2t \left(\sum_{j=0}^4 b_j (k - k_m)^j + o((k - k_m)^4) \right), \quad (\text{B.1.12})$$

où le choix de s'arrêter à l'ordre 4 du développement de Taylor est dicté par l'étude de l'erreur relative du développement par rapport à l'expression exacte de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ présenté dans le corps du texte (figure 3.18). Il s'agit ensuite de déterminer chaque coefficient b_j du développement de Taylor. Celui-ci s'écrit à n'importe quel temps t :

$$\begin{aligned} g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t) &= g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k_m, t) + (k - k_m) \left. \frac{\partial g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k} \right|_{k_m} + \frac{1}{2} (k - k_m)^2 \left. \frac{\partial^2 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^2} \right|_{k_m} \\ &\quad + \frac{1}{6} (k - k_m)^3 \left. \frac{\partial^3 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^3} \right|_{k_m} + \frac{1}{24} (k - k_m)^4 \left. \frac{\partial^4 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^4} \right|_{k_m} \\ &\quad + o((k - k_m)^4). \end{aligned} \quad (\text{B.1.13})$$

Par définition de k_m , et b_1 étant proportionnel à la dérivée de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}$ en k_m , nous avons $b_1 = 0$. Par identification, nous obtenons les coefficients restants b_j pour $j = 0, 2, 3, 4$ présentés dans l'ordre :

$$\begin{cases} b_0 = \frac{g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k_m, t)}{2t}, & b_2 = \frac{1}{4t} \left. \frac{\partial^2 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^2} \right|_{k_m} \\ b_3 = \frac{1}{12t} \left. \frac{\partial^3 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^3} \right|_{k_m}, & b_4 = \frac{1}{48t} \left. \frac{\partial^4 g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)}{\partial k^4} \right|_{k_m}. \end{cases} \quad (\text{B.1.14})$$

Il s'agit donc simplement de calculer les dérivées successives de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ en $k = k_m$, à partir la formule B.1.11 et d'en déduire les expressions des b_j :

$$\begin{cases} b_0 = -k_m^4 + \frac{Wk_m^4 R^4}{(1 + k_m^2 R^2)^2} \\ b_1 = 0 \\ b_2 = 4k_m^2 - \frac{4k_m^2 W R^4}{(1 + k_m^2 R^2)^3} \\ b_3 = 4k_m + \frac{4Wk_m R^4 (k_m^2 R^2 - 1)}{(1 + k_m^2 R^2)^4} \\ b_4 = 1 - W R^4 \frac{1 + 5k_m^4 R^4 - 10k_m^2 R^2}{(1 + k_m^2 R^2)^5}. \end{cases} \quad (\text{B.1.15})$$

Avant toute chose, il convient pour la suite de noter que $b_0 \geq 0$, implique $b_2 \geq 0$. En effet, $b_0 \geq 0$ si et seulement si $W R^4 \geq (1 + k_m^2 R^2)^2$ et $b_2 \geq 0$ si et seulement si $W R^4 \leq (1 + k_m^2 R^2)^3$. Ainsi, ces deux conditions sont validées simultanément si et seulement si $(1 + k_m^2 R^2)^3 \geq (1 + k_m^2 R^2)^2$ soit $k_m^2 R^2 \equiv \theta \geq 0$, ce qui est toujours le cas. Ainsi, en temps fini, $b_2 > 0$, condition indispensable à l'application de la méthode du col développée ci-dessous. De cette manière, nous obtenons l'expression B.1.12 de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$. Bien évidemment, à ce stade, $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ dépend de k_m , lui même défini à partir de $Q_{\lambda,\bar{\phi}}$, dont l'expression repose elle-même sur $S(t)$, inconnu pour l'instant. Il est donc nécessaire de calculer $S(t)$ d'une autre manière pour résoudre l'équation autocohérente B.1.6. Pour cela, nous allons utiliser la méthode du col. $(2\pi)^d S(t)$ est en effet défini par l'intégrale sur \mathbb{R}^d de $S(\mathbf{k}, t)$ (formule B.1.6) :

$$S(t) = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{\mathbf{k} \in \mathbb{R}^d} S(\mathbf{k}, t) d\mathbf{k} = \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{k \in \mathbb{R}^+} \Sigma(k) S(k, t) dk, \quad \Sigma(k) = \frac{2\pi^{d/2} k^{d-1}}{\Gamma(d/2)}, \quad (\text{B.1.16})$$

où $\Sigma(k)$ est la surface d'une sphère en dimension d . En utilisant la forme B.1.13 de $g_{W,R,\lambda,\bar{\phi}}(k, t)$ pour $S(k, t)$:

$$S(k, t) = S(k, 0) e^{-2tb_0} e^{-2tb_2(k-k_m)^2} e^{-2tb_3(k-k_m)^3} e^{-2tb_4(k-k_m)^4}, \quad (\text{B.1.17})$$

$S(t)$ peut s'écrire :

$$S(t) = \frac{1}{2^{d-1} \Gamma(d/2) \pi^{d/2}} e^{-2tb_0} I(t), \quad (\text{B.1.18})$$

où l'intégrale $I(t)$ vérifie les conditions d'application de la méthode du col :

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \int_{k \in \mathbb{R}^+} S(k, 0) k^{d-1} e^{-2t(b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4)} dk \\
 &= \int_{k \in \mathbb{R}^+} f(k) e^{-\lambda g(k)} dk,
 \end{aligned} \tag{B.1.19}$$

avec :

$$\begin{cases} f(k) = k^{d-1} S(k, 0) \\ g(k) = b_2(k - k_m)^2 + b_3(k - k_m)^3 + b_4(k - k_m)^4 \\ \lambda = 2t. \end{cases} \tag{B.1.20}$$

En utilisant alors que $g''(k_m) = 2b_2 > 0$, et que les termes b_3 et b_4 s'annulent pour $k = k_m$, le théorème de la phase stationnaire appliqué autour du point stationnaire k_m permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 I(t) &= \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda g''(k_m)}} f(k_m) e^{-\lambda g(k_m)} + O\left(\frac{1}{\lambda}\right) \\
 &= \sqrt{\frac{2\pi}{4tb_2}} k_m^{d-1} S(k_m, 0) + O\left(\frac{1}{t}\right),
 \end{aligned} \tag{B.1.21}$$

où nous avons utilisé $g(k_m) = 0$. Nous obtenons *in fine* l'expression approchée de $S(t)$ en temps long :

$$S(t) = \frac{e^{-2tb_0} k_m^{d-1} S(k_m, 0)}{\Gamma(d/2) 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{2tb_2}}. \tag{B.1.22}$$

Il ne reste alors plus qu'à dériver l'égalité B.1.7 reliant $Q_{\lambda, \bar{\phi}}$ à $S(t)$ défini par B.1.22 :

$$\dot{Q}_{\lambda, \bar{\phi}}(t) = S(t) - (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2) = \frac{e^{-2tb_0} k_m^{d-1}}{\Gamma(d/2) 2\pi^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{2tb_2}} - (1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2), \tag{B.1.23}$$

d'une part, et d'autre part l'égalité B.1.10 :

$$\dot{Q}_{\lambda, \bar{\phi}}(t) = -2k_m^2 - 4k_m \dot{k}_m t - \frac{WR^2}{(1 + k_m^2 R^2)^2} - WtR^2 \frac{-4k_m \dot{k}_m R^2}{(1 + k_m^2 R^2)^3}, \tag{B.1.24}$$

qui fournit l'expression alternative suivante pour $S(t)$:

$$S(t) = 1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2 - 2k_m^2 - 4k_m \dot{k}_m t - \frac{WR^2}{(1 + k_m^2 R^2)^2} - WtR^2 \frac{-4k_m \dot{k}_m R^2}{(1 + k_m^2 R^2)^3}, \tag{B.1.25}$$

Il est clair que le maximum $k_m(t)$ du facteur de structure est une fonction bornée du temps associée à l'existence d'une distance caractéristique minimale pour décrire la microstructure. En utilisant de plus l'observation selon laquelle k_m est une fonction monotone, il est clair que $t k_m(t) \dot{k}_m(t) \propto t [k_m^2(t)]$ s'annule en temps long, sans quoi par intégration, $k_m(t)$ croîtrait au moins en $\sqrt{\ln(t)}$. Nous avons donc que $\dot{k}_m k_m(t) = o(1/t)$. Ceci nous invite à introduire l'approximation $P_{W,R}(k_m)$ de $S(t)$, telle que $S(t) = P_{W,R}(k_m) + o\left(\frac{1}{t}\right)$, ce qui permet de réécrire B.1.22 ainsi :

$$e^{-2tb_0} = \frac{k_m^{1-d}}{S(k_m, 0)} \Gamma(d/2) 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{2tb_2} P_{W,R}(k_m), \quad \begin{cases} b_0 = -k_m^4 + \frac{WR^4 k_m^4}{(1+k_m^2 R^2)^2} \\ P_{W,R}(k_m) = 1 - 3\lambda^2 - \bar{\phi}^2 - 2k_m^2 - \frac{WR^2}{(1+k_m^2 R^2)^2}. \end{cases} \quad (\text{B.1.26})$$

B.2 Facteur de structure normalisé et loi d'échelle

Écriture du facteur de structure normalisé

La norme L^1 de $S(\mathbf{k}, t)$ est donnée par $(2\pi)^d S(t)$, ce qui fournit la normalisation suivante de $S(k, t)$:

$$\begin{aligned} s(k, t) &\equiv \frac{S(k, t)}{(2\pi)^d S(t)} \\ &\simeq \left[\frac{S(k, 0)}{S(k_m, 0)} \right] \frac{k_m^{1-d} \Gamma(d/2) 2^{d-1} \pi^{\frac{d-1}{2}} \sqrt{2tb_2} P_{W,R}(k_m) e^{-2t(b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4)}}{(2\pi)^d P_{W,R}(k_m)} \\ &= \left[\frac{S(k, 0)}{S(k_m, 0)} \right] \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} k_m^{1-d} \sqrt{2tk_m^2 \left(1 - \frac{WR^4}{(1+k_m^2 R^2)^3} \right)} e^{-2t(b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4)} \\ &= \left[\frac{S(k, 0)}{S(k_m, 0)} \right] \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} k_m^{-d} \sqrt{2tk_m^4 \left(1 - \frac{WR^4}{(1+k_m^2 R^2)^3} \right)} e^{-2t(b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4)}, \end{aligned} \quad (\text{B.2.1})$$

et dans le cas plus particulier où $S(k, 0) = S(k_m, 0)$ (mélange initial homogène), nous obtenons la relation suivante :

$$k_m^d s(k, t) = \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} \sqrt{2tk_m^4 \left(1 - \frac{WR^4}{(1+k_m^2 R^2)^3} \right)} e^{-2t(b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4)}. \quad (\text{B.2.2})$$

Loi d'échelle

Pour faire apparaître l'expression 3.3.9 du facteur de structure normalisé, il est nécessaire d'extraire le terme dominant de l'exponentielle, passant des coefficients b_j aux coefficients c_j et α de la manière suivante :

$$b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4 = \alpha(k^2 - k_m^2)^2 + c_0 + c_1(k-k_m) + c_2(k-k_m)^2 + c_3(k-k_m)^3, \quad (\text{B.2.3})$$

qui, en développant les membres de gauche et de droite :

$$\begin{aligned} b_2(k-k_m)^2 + b_3(k-k_m)^3 + b_4(k-k_m)^4 &= b_2k^2 - 2b_2kk_m + b_2k_m^2 + b_3k^3 - 3b_3k^2k_m + 3b_3kk_m^2 - b_3k_m^3 \\ &\quad + b_4k^4 - 4b_4k^3k_m + 6b_4k^2k_m^2 - 4b_4kk_m^3 + b_4k_m^4, \end{aligned} \quad (\text{B.2.4})$$

permet d'identifier les coefficients :

$$\alpha = b_4, \quad c_3 = b_3 - 4b_4k_m, \quad c_2 = b_2 - 4b_4k_m^2, \quad c_1 = 0, \quad c_0 = 0. \quad (\text{B.2.5})$$

Enfin, en introduisant le paramètre $\theta = k_m^2 R^2$ en accord avec le corps du texte, et en utilisant les expressions des coefficients b_j dans B.2.5, nous obtenons les expressions complètes de α , c_2 et c_3 :

$$\alpha = b_4, \quad c_3 = 4k_m W R^4 \frac{2\theta(3\theta - 5)}{(1 + \theta)^5}, \quad c_2 = 4k_m^2 W R^4 \frac{4\theta(\theta - 3)}{(1 + \theta)^5}, \quad (\text{B.2.6})$$

puis l'expression souhaitée de $k_m^d s(k, t)$:

$$\begin{aligned} k_m^d s(k, t) = & \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} \sqrt{2tk_m^4 \left(1 - \frac{WR^4}{(1 + \theta)^3}\right)} \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 \left(\left(\frac{k}{k_m} \right)^2 - 1 \right)^2 \right] \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 W R^4 \left(\frac{10\theta - 5\theta^2 - 1}{(1 + \theta)^5} \right) \left(\left(\frac{k}{k_m} \right)^2 - 1 \right)^2 \right] \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 W R^4 \left(\frac{8\theta(3\theta - 5)}{(1 + \theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^3 \right] \\ & \times \exp \left[-2tk_m^4 W R^4 \left(\frac{16\theta(\theta - 3)}{(1 + \theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.2.7})$$

L'écriture de $k_m^d s(k, t)$ est complexe et fait intervenir plusieurs termes. Dans le domaine de démixtion, $\theta = k_m^2 R^2$ tend vers 0 en temps longs, et ainsi :

$$k_m^d s(k, t) \sim \frac{\Gamma(d/2)}{\pi^{(d+1)/2}} \sqrt{2tk_m^4 (1 - WR^4)} \times \exp \left[-2tk_m^4 \left(\left(\frac{k}{k_m} \right)^2 - 1 \right)^2 \right]. \quad (\text{B.2.8})$$

Dans le domaine de création de nodules, $WR^4 = (1 + \theta)^2$ (cf. 3.3.16). L'approximation B.2.8 n'est alors évidemment plus valable, et il est nécessaire de comparer l'importance relative des différents termes en exponentielle dans B.2.7 :

$$\begin{cases} \left[1 + \left(\frac{10\theta - 5\theta^2 - 1}{(1 + \theta)^3} \right) \right] \left(\left(\frac{k}{k_m} \right)^2 - 1 \right)^2 \equiv f_1(\theta, k/k_m) \\ \left(\frac{8\theta(3\theta - 5)}{(1 + \theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^3 \equiv f_2(\theta, k/k_m) \\ \left(\frac{16\theta(\theta - 3)}{(1 + \theta)^5} \right) \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^2 \equiv f_3(\theta, k/k_m). \end{cases} \quad (\text{B.2.9})$$

Nous avons d'abord tracé la somme $f(\theta, k/k_m)$ de ces fonctions figure B.1 pour différentes valeurs de k/k_m , de manière à vérifier son signe. Il apparaît que $f(\theta, k/k_m) < 0$ pour $k/k_m \leq 0.4$. Cette valeur correspond à la limite de l'approximation quartique utilisée dans le développement de $g_{W,R,\lambda,\phi}(k, t)$ (voir la figure 3.18 du chapitre 3).

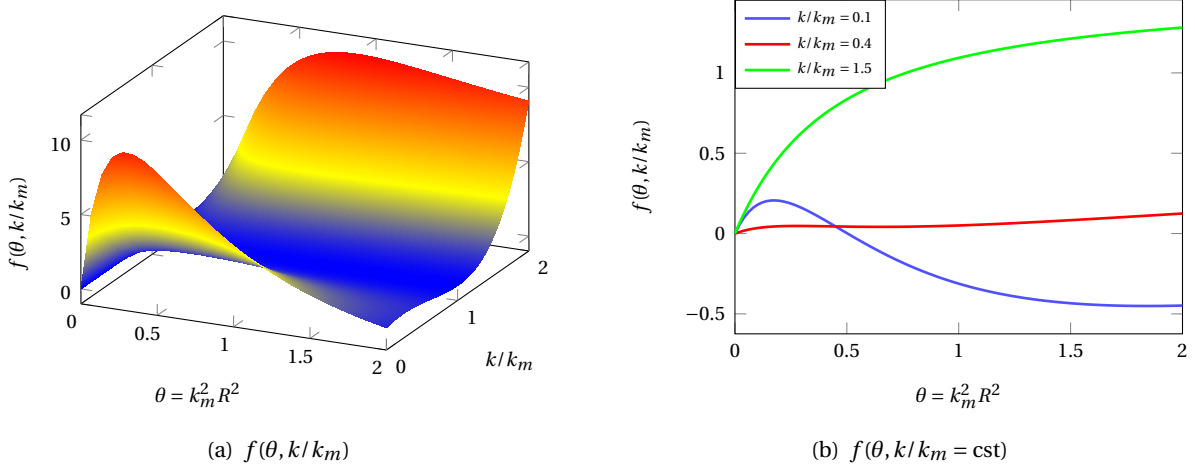


FIGURE B.1 – $f(\theta, k/k_m)$ dans le domaines de création de nodules en fonction de θ et k/k_m (gauche) et coupe pour différentes valeurs de k/k_m (droite). Pour $k/k_m = 0.1$ (—), $f(\theta, k/k_m) < 0$ (pour $\theta \geq 0.5$). Pour $k/k_m = 0.4$ (—) et $k/k_m = 1.5$ (—), $f(\theta) \geq 0$ comme attendu.

Nous traçons ensuite l'évolution des trois fonctions f_1 , f_2 et f_3 en fonction de θ , pour une valeur fixe de k/k_m figure B.2. Il apparaît qu'aucune de ces fonctions n'est négligeable par rapport aux autres, et elles contribuent toutes au calcul de $k_m^d s(k, t)$ pour les temps longs.

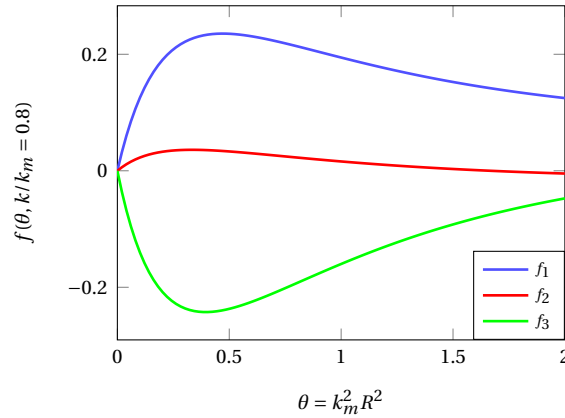


FIGURE B.2 – $f_1(\theta, k/k_m)$ (—), $f_2(\theta, k/k_m)$ (—) et $f_3(\theta, k/k_m)$ (—) dans le domaine de création de nodules en fonction de θ , pour $k/k_m = 0.8$.

Cette idée est vérifiée figure B.3(a) où nous avons tracé $\exp[-2tk_m^4 f(\theta, k/k_m)]$ pour $k_m = 0.5$ (—), pour $t = 100$ et $\theta = 0.25$, dans le cas de la création de nodules, et nous l'avons comparée à $\exp[-2tk_m^4 f_1(\theta, k/k_m)]$ (—), et à $\exp[-2tk_m^4 (f_1 + f_2)(\theta, k/k_m)]$ (—). Il apparaît indispensable de conserver tous les termes de $f(\theta, k/k_m)$. Dans le domaine de démixtion en revanche ($WR^4 = 0.5$, figure B.3(b)), les trois courbes se superposent et l'approximation de f par f_1 est licite. Dans tous les cas, un développement limité au plus bas ordre de $f(\theta, k/k_m)$ selon k/k_m , autour de 1, soit :

$$f(\theta, k/k_m) \simeq \left[\frac{4\theta}{1+\theta} \right] \left(\frac{k}{k_m} - 1 \right)^2, \quad (\text{B.2.10})$$

fournit une approximation satisfaisante du facteur de structure (— figure B.3).

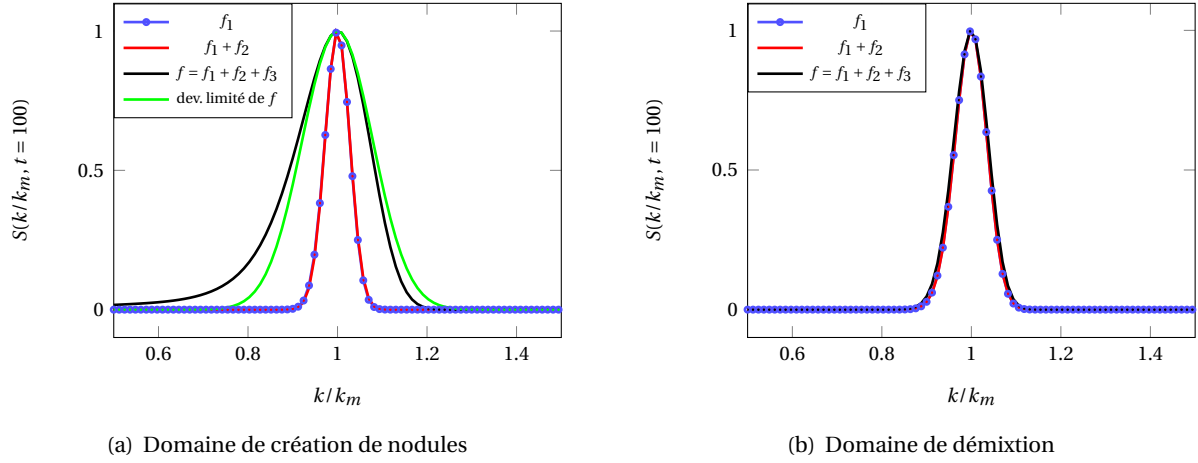


FIGURE B.3 – $\exp[-2tk_m^A f(\theta, k/k_m)]$, pour $k_m = 0.5$ (—) dans les domaines de création de nodules (gauche) et de démixtion (droite), pour $t = 100$ et $k/k_m \geq 0.4$, et comparaison avec $\exp[-tf_1(\theta, k/k_m)]$ (\circ) et $\exp[-2tk_m^A(f_1 + f_2)(\theta, k/k_m)]$ (—). Dans le cas du domaine de création de nodules (gauche), le développement limité au plus bas ordre de f selon k/k_m autour de 1 (—) fournit une approximation satisfaisante du facteur de structure.

Annexe C

Déplacements induits par l'irradiation

Sommaire

| | |
|--|-----|
| A.1 Convergence des solutions de l'équation déterministe vers un attracteur global . . . | 161 |
| A.2 Schéma semi-implicite en temps : stabilité et constante de découpage des gradients | 164 |
| A.3 Approche spectrale et conservation de la gradient stabilité | 169 |

MARLOWE est un programme complexe à utiliser car les résultats obtenus sont très sensibles aux paramètres utilisés. Il est donc indispensable de présenter le paramétrage que nous avons utilisé.

C.1 Pouvoir d'arrêt inélastique

Les trajectoires des particules et les collisions sont essentiellement contrôlées par le potentiel interatomique de paire et le pouvoir d'arrêt inélastique. Nous avons utilisé classiquement le potentiel de Coulomb écranté de Molière [100, 101]. Contrairement à la dynamique moléculaire, ce potentiel est purement répulsif et un terme exponentiel d'écrantage limite sa portée à la zone de collision seule, pour mimer une collision solide entre le projectile et la cible. L'absence de composante attractive a pour conséquence l'impossibilité de rendre compte de la recombinaison de paires de Frenkel comme en dynamique moléculaire [123]. Néanmoins, cette limitation est contournée artificiellement dans notre étude par la suppression des paires de Frenkel trop proches à l'issue de la simulation. Le pouvoir d'arrêt inélastique détermine quant à lui l'intensité du freinage subi par le projectile lors des collisions. Nous avons utilisé le potentiel inélastique de SRIM prenant en compte la correction de Bethe [124] pour les sauts électroniques entre niveaux comme nous le montrons figure C.1. En effet, le pic d'implantation des ions et donc le pouvoir d'arrêt inélastique y ont été calculés avec une grande précision.

C.2 Choix des paramètres de collisions binaires

Nous définissons dans le tableau C.1 les paramètres fixant les collisions binaires dans MARLOWE.

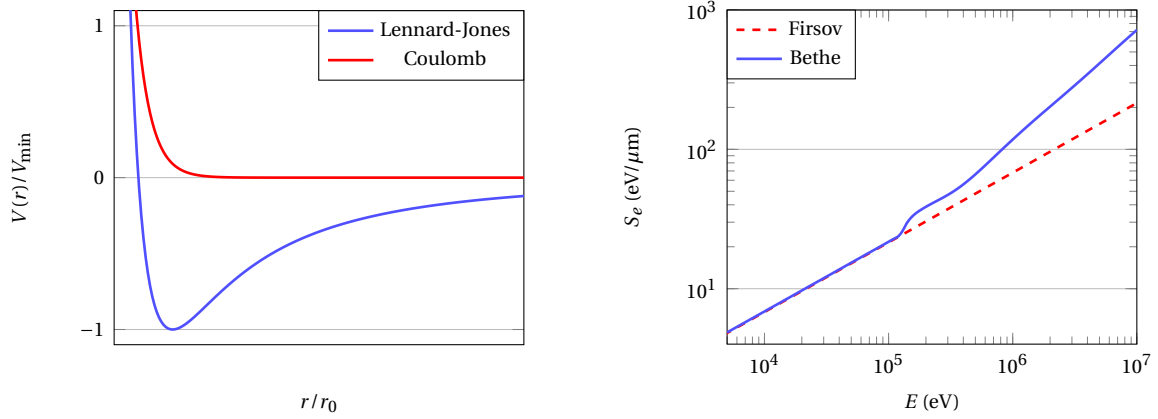


FIGURE C.1 – À gauche : représentation schématique d'un potentiel interatomique de paires du type Lennard-Jones (—) : $V(r) = 4E_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$. Le potentiel est répulsif à courte distance ($r < r_0$). Dans ce domaine, le potentiel peut se décrire par un potentiel de type Thomas Fermi (—) $V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r^2} e^2 \Phi \left(\frac{r}{r_0} \right)$ purement répulsif, utilisé en BCA. À droite : représentation schématique du pouvoir d'arrêt électronique de Firsov (---, $S_e \sim \sqrt{E}$) et d'un pouvoir d'arrêt inélastique plus réaliste prenant en compte les effets de Bethe ($S_e \sim \frac{\ln E}{E}$) au dessus de 100 keV (—).

Le paramètre d'impact maximum de collision p_{cut} : Il fixe le nombre de voisins de la cible du projectile qui jouent un rôle lors la collision, même s'ils ne sont pas percutés par le projectile. A priori, l'approximation binaire impose un paramètre d'impact suffisamment faible pour garantir le caractère isolé des collisions. Dans un réseau cubique face centré, cela correspond à $p_{\text{cut}} < 0.35 \times$ paramètre de maille (cela correspond à la plus petite distance entre deux sites de la maille fcc). Cependant, il a été constaté [125] qu'une valeur aussi faible de p_{cut} conduisait à des séquences de collisions linéaires et des canalisations irréalistes. Ainsi, il est nécessaire de choisir des valeurs plus élevées de p_{cut} , permettant de prendre en compte l'effet des rangées voisines d'atomes, parallèles à la rangée où a lieu la séquence de collisions linéaires. Ces rangées voisines, même si elles ne sont pas percutées par les atomes en mouvement vont en effet les freiner, mais aussi les freiner par frottement électronique. En particulier, dans le réseau cubique face centré, trois directions cristallographiques sont particulièrement propices aux séquences de collisions linéaires et à la canalisation : les directions $\langle 011 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$, qui exigent de fixer p_{cut} respectivement à 0.62, 0.5 et 0.42 (\times paramètre de maille), pour être le siège de séquences de collision correctement simulées. En contrepartie, cela augmente les collisions multiples que MARLOWE traite à l'aide d'un algorithme de gestion des collisions quasi-simultanées qui a tendance à surestimer le nombre de déplacements dans une séquence de remplacements [101]. Pour arbitrer entre le besoin de limiter au maximum les collisions multiples, tout en modélisant correctement les séquences de collision, MARLOWE permet de choisir deux valeurs distinctes de p_{cut} . La première valeur, p_{cut} , correspond à la valeur utilisée avant le début d'une séquence de remplacement, et la seconde, notée p_{cut}^r , prend le relais dès que la séquence initiée est détectée. Nous avons donc

| paramètre | définition | unité |
|--------------------|--|---------------------|
| SRIM | | |
| E_d | Énergie seuil de déplacement | eV |
| MARLOWE | | |
| H_V^f | Énergie de liaison (<i>binding</i>) | eV |
| H_V^r | Énergie de liaison pour les remplacements | eV |
| E_{cut} | Énergie de coupure | eV |
| p_{cut} | Paramètre d'impact maximum de collision | paramètre de maille |
| p_{cut}^r | Paramètre d'impact maximum de remplacement | paramètre de maille |
| R_{cap} | Rayon de recombinaison des paires de Frenkel | paramètre de maille |

TABLE C.1 – Paramètres gérant les collisions et la formation de paires de Frenkel dans MARLOWE.

toujours choisi la valeur minimale du paramètre d'impact apte à garantir le respect des séquences de collisions linéaires des trois directions principales du réseau cristallin, c'est-à-dire 0.62 en cfc, et 0.71 en cc pour p_{cut}^r , et une valeur plus faible (0.62/0.71, 0.5 voire 0.42 pour des énergies plus élevées) pour p_{cut} . Ceci nous permet de limiter au maximum les erreurs de calculs inhérentes à des valeurs trop faibles ou trop élevées de p_{cut} (dégradation de la loi de probabilité de déplacements et sous ou sur-estimation du nombre total de déplacements avant recombinaison). Notons que p_{cut} est aussi lié à la section efficace des atomes en collision, qui est souvent plus élevée pour des énergies plus faibles, d'où notre tendance à augmenter p_{cut} à basse énergie, et à le diminuer pour des énergies plus élevées.

Les énergies de liaison : Comme nous l'avons évoqué, MARLOWE tend à surestimer la représentation des séquences de remplacement dans la cascade, même lorsque p_{cut} et p_{cut}^r sont judicieusement fixés. C'est à l'origine pour remédier à ce défaut du code que les énergies de *binding* ont été introduites dans MARLOWE [101]. Comme nous l'avons suggéré, le choix le plus physique pour ces énergies est l'enthalpie de formation de paire de Frenkel. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour extraire un atome de son site, sans garantir la stabilité de la paire de Frenkel créée. Elles sont calculées et disponibles pour les métaux purs dans la littérature. Dans le cas d'un alliage, aux énergies de liaison propres à chaque espèce, il faut rajouter l'enthalpie de formation de l'alliage désordonné, obtenue via des mesures physiques [126] ou des méthodes d'estimation analytique (*MAEAM potentials* [127, 128]). Dans tous les cas, cette énergie est surestimée pour les séquences de remplacements. En effet, lors d'une séquence de remplacements, l'atome éjecté ne laisse pas le site vacant, mais occupé par le projectile. La barrière d'énergie à franchir est donc plus faible. Robinson a suggéré [100] de prendre une énergie de *binding* pour les séquences de collisions linéaires, notée H_V^r de l'ordre d'un dixième de H_V^f . Le choix définitif de cette valeur est révélé par l'étude des séquences de collisions linéaires à très

faible énergie (voir la figure C.2 et l'étude menée dans [129]).

Le rayon de capture : L'étape finale de recombinaison de MARLOWE est paramétrée par le rayon de capture R_{cap} . Celui-ci est propre à l'approche BCA de type MARLOWE. Il n'a pas d'existence physique, et les seuls valeurs à notre disposition sont le fruit de *fit* de MARLOWE avec des résultats de dynamique moléculaire [130, 131]. Ces valeurs sont désormais établies, validées et fixées dans la suite de notre étude pour un cristal donné.

L'énergie de coupure : L'énergie de coupure E_{cut} doit, à notre avis, être fixée en dernier. En effet, la variété des choix rencontrés dans la littérature ([132, 133, 134]) suggère qu'elle est un paramètre purement numérique, donc difficilement interprétable physiquement. En réalité, le choix de cette énergie de coupure revient à fixer une limite en dessous de laquelle le modèle est incapable de décrire le mouvement des projectiles (elle est alors située entre 1 et 20 eV), ou alors l'énergie à partir de laquelle une autre méthode de simulation plus adaptée aux énergies plus faibles prend le relais (méthode de simulation hybride BCA-DM [135, 136]), auquel cas elle peut être fixée à 1 keV voire plus. Dans notre cas, il s'agit de déterminer l'énergie de coupure minimale utilisable pour laisser de côté le moins de déplacements possible, qui garantisse de surcroît la non dégradation des résultats. Or, une grandeur est particulièrement sensible au mauvais réglage de E_{cut} , c'est le paramètre R de la loi exponentielle de probabilité de déplacements atomiques dans la cascade. Physiquement, il est sensé être indépendant de l'énergie incidente E_{pka} . Or, pour E_{cut} trop faible, R exhibe souvent une dépendance avec E_{pka} . Nous avons donc choisi E_{cut} la plus faible possible qui limite l'augmentation parasite de R avec E_{pka} . Il est à noter que d'autres phénomènes indésirables surviennent lorsque E_{cut} est trop faible, comme des pénétrations maximales qui divergent, et des profils de probabilité de déplacement erronés (profondeurs de déplacements sur-représentées par rapport à SRIM). De manière générale, E_{cut} se situe dans nos simulations entre 1 et 2 eV (c'est-à-dire de l'ordre de H_V^f), sauf pour les ions très légers comme He, auquel cas elle doit être choisie plus élevée.

Les séquences de collisions linéaires : La détermination des paramètres caractérisant les séquences de collision linéaires dans MARLOWE a un impact important sur le nombre de déplacements générés. Il est donc indispensable de vérifier que celles-ci sont correctement estimées dans la simulation MARLOWE. Les différentes études paramétriques réalisées en faisant varier les paramètres H_V^f , H_V^r , E_{cut} , p_{cut} et p_{cut}^r ont mis en évidence la sensibilité particulière de ces séquences à H_V^r , l'énergie de liaison utilisée dans les séquences de remplacements et les focusons (c'est-à-dire les séquences de collisions linéaires où un atome percuté entre à son tour en collision avec son voisin, mais revient à sa position initiale, et ainsi de suite). La figure C.2 présente le nombre de déplacements d'atomes

dans une séquence de collisions linéaire (dans la direction $\langle 011 \rangle$, pour le cuivre) pour différentes valeurs de H_V^r , les paramètres H_V^f , E_{cut} , p_{cut} et p_{cut}^r étant fixés ainsi : $H_V = 1.10$ eV, $E_{\text{cut}} = 0.05$ eV (cette valeur très faible n'est utilisable que pour des calculs à très faibles énergies comme ici où elle est choisie suffisamment près de 0 pour ne pas tronquer les séquences de déplacements), $p_{\text{cut}} = 0.5a_0$ et $p_{\text{cut}}^r = 0.62a_0$, et la distance caractéristique du potentiel interatomique ayant été réduite conformément à [129]. L'énergie incidente est très faible : $E_{\text{PKA}} = 25$ eV. En choisissant $H_V^r = 0.1$ eV, c'est-à-dire environ un dixième de H_V^f , nous avons réalisé une comparaison entre MARLOWE et des résultats de dynamique moléculaire [129] pour le nombre de déplacements par séquence de collision linéaires dans les trois directions suivantes (du Cu) : la diagonale des faces du cube de maille $\langle 011 \rangle$, les arêtes du cube $\langle 001 \rangle$ et les diagonales du cube $\langle 111 \rangle$. Les résultats sont présentés tableau C.2. La direction cristallographique la plus propice aux séquences de collision linéaire est $\langle 011 \rangle$ car les atomes, dans la description cfc, sont adjacents le long de cette diagonale. Or, pour une énergie initiale de 25 eV, la séquence de remplacements (et focusons) générée présente 34 remplacements, soit un résultat identique aux calculs de [129].

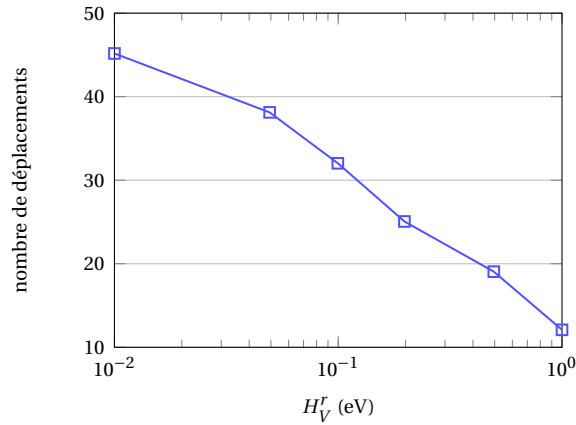


FIGURE C.2 – Étude de l'influence du paramètre H_V^r sur le nombre de déplacements au sein d'une séquence de collision linéaire à très faible énergie incidente ($E_{\text{PKA}} = 25$ eV) dans la direction cristallographique $\langle 011 \rangle$.

| Direction cristallographique | E_{PKA} (eV) | Nombre de remplacements ou focusons | |
|------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|---------|
| | | Dynamique moléculaire ¹ | MARLOWE |
| $\langle 011 \rangle$ | 25 | 34 | 34 |
| $\langle 001 \rangle$ | 40 | 6 | 4 |
| $\langle 111 \rangle$ | 150 | 5 | 2 |

TABLE C.2 – Calibrage de l'énergie de liaison MARLOWE sur les séquences de remplacements H_V^r (eV) : comparaison entre dynamique moléculaire et MARLOWE dans les 3 directions privilégiées d'un réseau cfc.

C.3 Validation des paramètres : comparaison de MARLOWE avec la dynamique moléculaire

Pour valider le paramétrage utilisé, nous nous focalisons sur le matériau Cu monocristal, car il fait partie des matériaux les plus utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire. Il est de plus de réseau cubique face centré comme AgCu, et présente des propriétés proches de l'alliage. Nous résumons ainsi dans le tableau C.3 l'intégralité des paramètres MARLOWE utilisés le cuivre. Précisons que nous avons ajouté les effets thermiques (loi de Debye [137, 138]) car, bien que souvent ignorés [133, 132], ils sont susceptibles de perturber certaines séquences de déplacements, notamment les séquences de remplacements [125].

| données cristallines | Cu |
|---|--------------------------|
| réseau | cfc |
| paramètre de maille a_0 (Å) | 3.615 |
| masse volumique ρ (g/cm ³) | 8.948 |
| H_V^f (eV) | 1.16 |
| H_V^r (eV) | 0.1 |
| E_{cut} (eV) | 2.0 |
| $p_{\text{cut}} (\times a_0)$ | 0.5 (0.42 ¹) |
| $p_{\text{cut}}^r (\times a_0)$ | 0.62 |
| $R_{\text{cap}} (\times a_0)$ | 2.2 |
| T (K) | 300 |

TABLE C.3 – Propriétés physiques du cuivre et paramètres gérant les collisions et la formation de paires de Frenkel dans les simulations BCA réalisées avec MARLOWE sur Cu.

De manière plus générale, toutes les simulations effectuées (SRIM et MARLOWE), ainsi que les simulations de dynamique moléculaire que nous citons, ont été réalisées en soumettant le cristal cible à un flux d'ions orthogonal à la surface du cristal, sans divergence, avec cependant dans le cas de MARLOWE une répartition aléatoire de la position initiale, pour éviter de sur- ou sous-représenter certaines configurations spatiales associées à la structure cristalline (séquences de collisions linéaires).

Pour valider les choix de paramètres effectués, nous comparons nos résultats BCA (MARLOWE) avec des résultats de dynamique moléculaire [99, 139, 140] sur le cuivre. Nous comparons en particulier le nombre de lacunes N_V (figure C.3(a)), le nombre de déplacements N_d (figure C.3(b)), ainsi que l'étalement de la distribution de déplacements R (figure C.3(c)), pour une gamme d'énergies allant de 0.5 keV à 20 keV.

1. Résultats extraits de [129]

1. valeur utilisée pour $E_{\text{PKA}} > 5$ keV

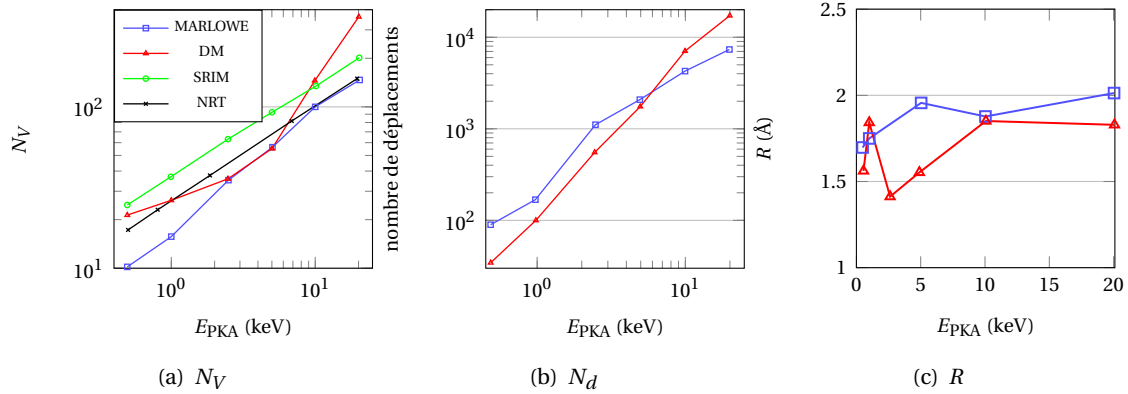


FIGURE C.3 – Nombres de lacunes N_V , de déplacements N_d et rayon d'irradiation R pour Cu : comparaison entre des résultats de dynamique moléculaire¹ (—), de notre étude MARLOWE (moyenne sur 2000 tirs, —), de SRIM (moyenne sur 2000 tirs, —) et du modèle NRT² pour N_V (—).

Concernant le nombre de lacunes de MARLOWE, nous avons ajouté les résultats de SRIM, ainsi que l'estimation du modèle NRT [142]. Le nombre de lacunes obtenus par MARLOWE est très proche des prévisions du modèle NRT : non seulement il présente la même dépendance linéaire vis-à-vis de l'énergie d'irradiation, mais le nombre même de lacunes obtenu est très proche. Le nombre de lacune obtenu par SRIM (matériau amorphe) suit lui aussi une loi linéaire, bien qu'il soit fortement surestimé. Cet écart est imputable au réglage interne de SRIM (pour une énergie seuil de déplacement donnée), qui mime par défaut un rayon de recombinaison de 1 paramètre de maille, quel que soit le matériau. En ce qui concerne les résultats de dynamique moléculaire, les résultats de dynamique moléculaire [139] sont proches de ceux de MARLOWE, notamment pour des énergies moyennes (entre 1 et 10 keV). Concernant les déplacements atomiques (figure C.3(b)), comme nous l'avons évoqué, SRIM ne fournit pas de résultats (la loi NRT non plus, car elle évalue le nombre de lacunes seulement), nous ne présentons qu'une comparaison entre MARLOWE et la dynamique moléculaire. Une fois encore, MARLOWE et la dynamique moléculaire fournissent des résultats assez proches sur toute la gamme d'énergie incidente. Enfin, concernant les mesures de R pour le cuivre (figure C.3(c)), la valeur moyenne obtenue avec MARLOWE est de 1.85 Å, quand celle de dynamique moléculaire est de 1.68 Å, soit un écart inférieur à 10 %. Cet écart reste par ailleurs modéré sur l'intégralité de la gamme d'énergie incidente, et ce même pour de très faibles énergies, domaine pourtant peu propice à la BCA.

Finalement, les résultats de MARLOWE sont proches de la dynamique moléculaire. Ceci valide le paramétrage de MARLOWE et plus généralement cette approche BCA qui fournit des résultats comparables à ceux de la dynamique moléculaire dans le cas simple de deux cristaux purs. Nous avons constaté en parallèle que MARLOWE fournissait de meilleurs résultats que SRIM vis-à-vis du nombre

1. Résultats extraits de [139] pour Cu

2. Estimation du nombre de lacunes créées, à partir de l'énergie incidente et de l'énergie seuil de déplacement [141].

de lacunes générées. Une des raisons principales est la gestion par MARLOWE de la structure cristalline du matériau, absente dans SRIM. Nous proposons dans le paragraphe qui suit une étude de l'impact de la prise en compte ou non de la structure cristalline sur la cascade de déplacement.

Annexe D

Articles publiés

An attempt to handle the nanopatterning of materials created under ion beam mixing

D. Simeone¹, G. Baldinozzi², D. Gosset², G. Demange², Y. Zhang³, L. Luneville⁴

¹DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M/LRC-CARMEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²CNRS-SPMS/UMR 8580/ LRC CARMEN Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay- Malabry

³Materials Science & Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

⁴DEN/DANS/DM2S/SERMA/LLPR/LRC-CARMEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ABSTRACT

In the past fifty years, experimental works based on TEM or grazing incidence X ray diffraction have clearly shown that alloys and ceramics exhibit a nano patterning under irradiation [1,2,3]. Many works were devoted to study the nano patterning induced by ion beam mixing in solids [17,18,19]. Understanding the nano patterning will provide scientific bases to tailor materials with well-defined microstructures at the nanometric scale. The slowing down of impinging particles in solids leads to a complex distribution of subcascades. Each subcascade will give rise to an athermal diffusion of atoms in the medium. In this work, we focused on this point. Based on the well-known Cahn Hilliard Cook (CHC) equation, we analytically calculate the structure factor describing the nano patterning within the mean field approximation. It has shown that this analytical structure factor mimics the structure factor extracted from direct numerical simulations of the time dependent CHC equation. It appears that this structure factor exhibits a universal feature under irradiation.

INTRODUCTION

It is now well established that materials under irradiation exhibit unusual patterns [1,2,3,4]. Ion solid interaction is of significant interest to both academic and industrial researchers [1]. Ion implantation revolutionized the microelectronic industry offering a control over the number and depth of doping atoms in semiconductor materials [1]. Nowadays, the development of high current and high voltage implanters allows to tailor new compounds with new properties at the nanometric scale [5,6]. These unusual properties result from a steady state pattern formation induced by the slowing down of impinging particles under irradiation. From its ability to modify the local order over few nanometers, ion beam mixing appears to be a promising tool. However, elementary mechanisms responsible for this patterning are far to be clearly understood. Understanding the various mechanisms giving rise to both equilibrium and non equilibrium pattern formation in complex systems is a problem of long standing interest [7].

Two main reasons explain this lack of understanding. The slowing down of incident particles (ions, neutrons) leading to the creation of highly damaged area, termed thermal spikes or subcascades, is a stochastic process difficult to handle [8,9]. On the other hand, it remains difficult to handle the effect of a thermal spike on the microstructure of materials. From the seminal work of Martin and Bellon [10,11], it seems now well established that the effect of a thermal spike on the microstructure can be simulated by an athermal particle exchange. Such a

description can also be derived from the seminal work of Sigmund on the slowing down of particles in matter [12].

In this paper, we will focus on the second point and we will discuss the competition between two mechanisms: on one hand, an athermal displacement of atoms induced by a subcascade and on the other hand, the usual thermal driven mechanism trying to bring the solid to the thermodynamical equilibrium. The steady state microstructure results from the balance between these two mechanisms. The first mechanism leads to destroy the long range order whereas the second tends to restore the long range order.

In the first part of the paper, we describe the effect of an athermal diffusion of atoms in a subcascade within the Landau framework of the Time Dependent Ginzburg Landau (TDGL) equation, extensively used to study the evolution of materials upon irradiation. The main interest of this work is to show critical parameters describing the subcascades able to generate a steady state nano patterning. Within this framework, we calculate the structure factor using a mean field approximation. In the second part of this work, we perform direct numerical simulations to compute this structure factor. The comparison between two structure factors allows assessing the different assumptions. In the last part of the text, we discuss the shape of the structure factor versus the irradiation parameters W and R .

MODELLING A SUBCASVADE WITHIN THE TDGL EQUATION FRAMEWORK

Even if at the microscopic level, the evolution of a material under irradiation can be described by an Ising model with a Glauber like spin flip kinetic, it remains possible to describe at a coarse grained level the microstructure of a material in terms of order parameters. Such a description was used to explain for instance the appearance of tetragonal zirconia nano crystals as well as the fragmentation of spinels under irradiation [2,4,12]. Such description also allows pointing out the amorphisation processes in glasses [13]. The TDGL was extensively used to describe the mechanism for phase separation in binary alloys. Cahn and Hilliard first introduced the conservative order parameter $\eta(\mathbf{r},t)=c_A(\mathbf{r},t)-c_B(\mathbf{r},t)$ to describe the spinodal decomposition of alloys. The evolution of the conservative order parameter $\eta(\mathbf{r},t)$ is given by Equation 1:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r},t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \eta} \right) \quad (\text{Eq.1})$$

where M is the mobility derived from Onsager equation. In the following, we assume that M only depends on the average value of the concentration [21,22]. For an CuAg alloy, this mobility is independent of $\eta(\mathbf{r},t)$ and is equal to 487 s^{-1} out of irradiation at $T=769 \text{ K}$. Moreover, only the free energy F depends on $\eta(\mathbf{r},t)$ and can be written as:

$$F(\eta(\mathbf{r},t)) = \int (f(\eta(\mathbf{r},t)) + \frac{\mu}{2} |\nabla \eta(\mathbf{r},t)|^2) dV \quad (\text{Eq.2})$$

where f is the local coarse grained bulk free energy density. The term $|\nabla \eta(\mathbf{r},t)|^2$ has been added in the free energy to represent the energetic cost associated with interfaces. In order to describe

fronts, walls and labyrinthine patterns, the strength of the surface tension is given by the positive constant μ . We assume that f has a double well structure below a critical temperature T_c . All our analysis will be performed for temperatures below T_c . Under this assumption the simplest form of f is given by:

$$f(\eta(\mathbf{r}, t)) = \frac{\alpha(T - T_c)}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 \quad (\text{Eq.3})$$

The parameters α and β are positive constants. For a binary alloy, these coefficients can be identified by a comparison with the explicit form of the free energy F . For a CuAg alloy [23], the free energy of this alloy can be written as a regular solid solution out of irradiation. Its ordering energy and its unit cell parameter of the cubic structure are respectively equal to 0.0553 eV and 0.3 nanometer. For a temperature of 769K, coefficients α , β and μ are respectively equal to 1, 0.11 eV/nm³ and 0.06 eV/nm⁵. However, it is more appropriate to think of them as free parameters [2] without any reference to an underlying microscopic model.

The effect of thermal fluctuations can be incorporated in the Cahn Hilliard equation including a noise term $\theta(\mathbf{r}, t)$. The resultant model is the well-known Cahn Hilliard Cook model [14]. As the noise at the equilibrium satisfies the fluctuation dissipation relation, we have $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$ and $\langle \theta(\mathbf{r}, t) \theta(\mathbf{r}', t') \rangle = 2MkT\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')$, where M is the mobility ($1.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ at $T=769 \text{ K}$ for CuAg out of irradiation). The bracket $\langle . \rangle$ denotes the average over the Gaussian noise ensemble. The presence of this noise insures that the system equilibrates to the correct Boltzmann distribution at equilibrium.

Such a model is also referred as the so called B model in the classification of Hohenberg and Halperin in the context of dynamical critical phenomena. The CHC model mimics the time evolution of A-rich and B-rich domains separated by interfaces. Before we proceed, it is relevant to discuss the applicability of the CHC model to real binary alloys at equilibrium. Lattice parameters mismatch in alloys and generate large strain fields. Such strain fields can be easily absorbed modifying the phenomenological coefficients of the bulk free energy density. This is one of success of this equation in material science as first pointed out by Katchaturyan.

Under irradiation, it is possible to add to the CHC equation an athermal diffusion of atoms due to a subcascade formation [11]. In a subcascade, atoms are set in motion during the thermal spike. During the thermal spike, complex defects like voids and dislocations are formed. However these defects do not evolve on the same time scale than the patterning does. These defects assumed to be shrunk are not taken into account to describe the evolution of the microstructure. On the other hand, point defects (vacancies and interstitials of the same species) move rapidly in the solid. It is well-known that these point defects enhance the atomic movement or diffusion at least in alloys and metals. We assume that these point defects only increase the value of the mobility M . For a subcascade of size L (about 10 nanometers), the thermal spike leads to a relocation of A and B atoms according to a simple diffusion equation [7,8]:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -W(\eta - p_R * \eta) \quad (\text{Eq.4})$$

where W describes the frequency of atom exchange and is a function of the atomic density of the material ρ (100 nm^{-3}), the mixing efficiency of the subcascade ζ equal to 1 in the following and the flux of impinging particles ϕ ($10^{-4} \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$) [11]. The number of relocations occurring in a subcascade of size L reduces to $\zeta \rho / 2$ ($5 \cdot 10^4$ atoms). The frequency associated with the occurrence of a subcascade at the same position in the solid reduces to ϕL^2 (10^{-2} s^{-1}). The “intensity” of the relocation W in a subcascade is then equal to 500 s^{-1} .

The function $p_R(r)$ is the probability for atoms belonging to the subcascade to be ejected at a distance r from its initial position. Molecular dynamic simulations [15] performed on alloys have shown that this function can be roughly mimicked with an exponential decay $\exp(-r/R)$. R defines the spreading of this exchange occurring at the atomic scale (about 0.5 nanometers). The precise form of $p_R(r)$ seems not to play an important role to describe the patterns (see section II). When the parameters R or W tend to zero, the athermal driving term given by Eq.3 plays no role in the evolution of the microstructure. When R tends to infinity, the TDGL equation is similar to the usual equation describing the melting of a copolymer block and characterizes a chemical reversible equation mixing the two compounds [16]. Such an equation (R tends to infinity and W non null) is extensively used to discuss the phase separation in chemically reactive binary mixture. In this case, W is identified with the reaction constant of the reversible equation.

Combining the CHC equation with Eq. 4 leads to the TDLG equation allows studying the microstructure of binary alloys under irradiation. Whereas this equation is not based from first principles, this equation was applied to understand experimental results within a unified framework [2]. Such an equation can be considered as a toy model describing the patterning of materials observed under irradiation [17,18]. The characteristic value of W (500 s^{-1}) is of the same order of magnitude than the mobility M ($487 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$) for the CuAg alloy at 769 K. Under irradiation, a balance between the ordering of the alloy driven by the thermodynamic and the disordering induced by the athermal mixing inside the subcascade occurs. This balance may induce a patterning at the nanometric scale, i.e. the characteristic size of a subcascade, in this alloy.

The evolution of this alloy under irradiation is simply given by the TDGL equation. In this study, the initial configuration is given by the random high temperature microstructure quenched below T_c . To visualize this microstructure, The A-rich domains are marked black and B-rich domains are not marked. During the evolution of the alloys under irradiation, the average value of the order parameter $\frac{1}{V} \int \eta(\mathbf{r}, t) dV$ is maintained null. Different parameter α , β , μ , M , W and R can be absorbed into the new definition of space and time by introducing rescaled variables for $T < T_c$ following a well-known procedure[19,20].

$$\begin{aligned}
x' &= x \sqrt{\frac{\alpha(T_c - T)}{\mu}} \\
t' &= t \frac{M\alpha^2(T_c - T)^2}{\mu} \\
\eta' &= \eta \frac{\beta}{\alpha(T_c - T)} \quad (\text{Eq.5}) \\
W' &= W \frac{\mu}{M\alpha^2(T_c - T)^2} \\
\theta' &= \theta \frac{\sqrt{\beta\mu}}{M\alpha^2(T_c - T)^2}
\end{aligned}$$

θ' is a reduced noise with null mean value and a variance ϵ equal to $-2kT\Delta \frac{\alpha\sqrt{T_c - T}}{\sqrt{\mu}}$.

The micro structural evolution of the CuAg is then governed by the following equation:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \nabla^2(-\nabla^2 \eta - \eta + \eta^3) - W(\eta - p_R * \eta) + \theta(r, t) \quad (\text{Eq.6})$$

In this equation and in the following, the prime associated with reduced variables was dropped. The values of the order parameters and its second and quadric derivatives are null at the boundaries of the domain described by a subcascade exhibiting a cubic shape.

In previous attempts to catch the main feature of the patterns at low temperature created under irradiation, some authors [17] studied the stability of this equation at high temperature (T above T_c) where the conservative order parameter is null. This implies that the η^3 term is null. It appears then possible to apply the Bloch Floquet theorem to study the stability of different microstructures under irradiation [17]. However, such an analysis is unable to catch the features of the microstructure below T_c since the η^3 term is no more null and becomes the leading term in Eq. 6.

To overcome this difficulty, we use another approach to characterize the microstructure of systems under irradiation. This approach is based on a mean field approximation of the CHC equation [20]. The main interest of this approach is to determine the structure factor $S(\mathbf{k}, t)$ under irradiation. This function captures all the features of the microstructure. Within the mean field approximation, the effect of the noise on the microstructure has been neglected ($\epsilon=0$). Following the formalism pointed out by previous authors [20], it is possible to calculate $S(\mathbf{k}, t)$ under irradiation for long times:

$$S(k, t) k_m(t)^3 = F(k / k_m(t), t \cdot g(WR^4)) \quad (\text{Eq.7})$$

Eq. 5 clearly displays that the term $S(k, t) k_m(t)^3$ exhibits a Gaussian like shape and is a universal function of k/k_m and WR^4 . Depending on the values of R and W , the wave vector $k_m(t)$ defining the patterning exhibits three distinct behaviors. The figure 1 summarizes these conditions:

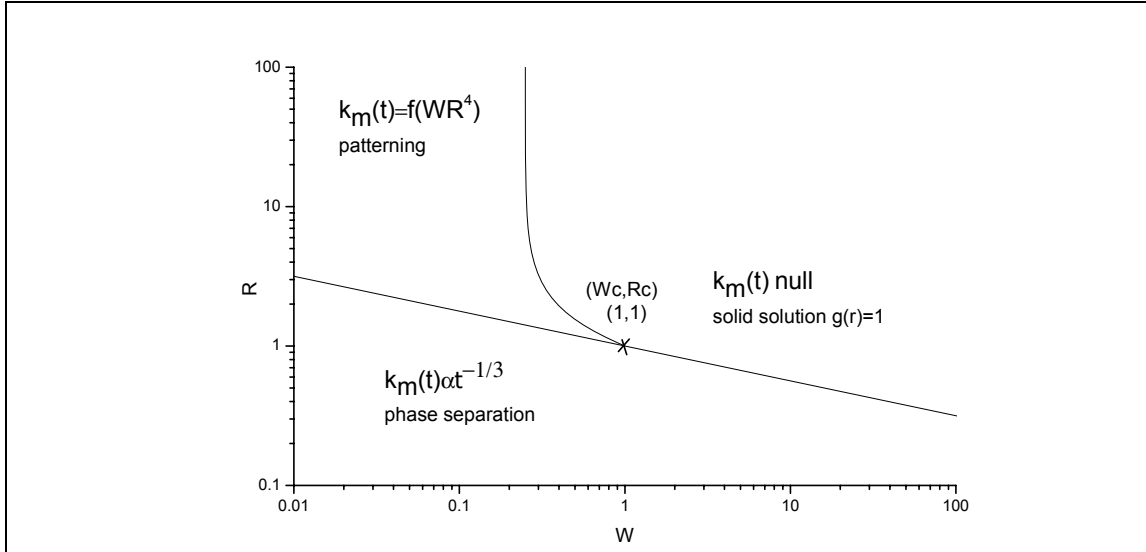


Figure 1: According to the reduced values of R and W , three distinct domains can be drawn. These domains are associated to a phase separation (low W values whatever R values are), a random solid solution (W is important and R above 1), and a steady state. This steady state is defined by a given value of k_m that only depends on W and R . As displayed on the graph, a critical point (W_c, R_c) equal to $(1, 1)$ appears.





From Eq. 7, it appears that the structure factor exhibits a Gaussian like shape peaked around a wave vector $k_m(t)$. Depending on different values of W and R displayed on figure 1, three distinct domains can occur under irradiation in a subcascade. For R and W values such that $WR^4 < 1$, the athermal motion of atoms occurring inside the volume of the subcascade is enable to avoid the demixion of the system. A phase separation occurs and the wave vector of the modulation $k_m(t)$ is a power law of t ($k_m(t) \sim t^{-1/3}$). Increasing the value of W , two distinct domains appear. For large R values ($WR^4 > 1$), $k_m(t)$ reaches a defined values function on W and R and independent of t . In this domain, a steady state is reached inducing a nano patterning inside the subcascade. For large W and R values, the athermal mixing of atoms resulting from chaotic collisions of atoms inside the subcascade disorder the alloy leading to the creation of a random solid solution. The boundaries layers of three domains intercept at a tri-critical point (R_c, W_c) as displayed on Figure 1. Boundaries of different domains calculated with our mean field approximation have an asymptotic expansion (R tends to infinity) in agreement to expressions obtained by previous authors studying chemical reactions [20]. The previous expressions of boundaries derived from the analysis of the stability [17] of Eq.4 do not satisfy these criteria. Even if the shape of the boundaries associated with three domains and the critical point are different than previous results [17], figure 1 exhibits qualitatively the same features than the one previously calculated [17]. The main interest of our work is to calculate the structure factor.

DIRECT NUMERICAL SIMULATIONS OF THE TDGL EQUATION

In order to assess the validity of the mean field approximation used to calculate $S(k, t)$, we

directly compute the structure factor. Whereas the Kinetic Monte Carlo technique is extensively used to study the patterning induced by a subcascade [19], we solved Eq. 4 using a semi implicit finite difference scheme. Since the effect of a subcascade on the atomic concentration is a convolution product (Eq.3), we solve the equation in the Fourier space [25]. Applying an inverse Fourier transform to the Fourier components of the order parameter $\eta(\mathbf{r},t)$, it is possible to determine the patterns induced under irradiation in the real space.

We perform different simulations for different ϵ values (0.5, 0.01, 0.1, 0) and different R and W values. Results of simulations clearly showed that the thickness of the interfaces depends on ϵ . Larger ϵ is, broader the interfaces are. However, these results display that the long time characteristic size of domains does not evolve with ϵ . This result is in agreement with previous studies [24]. This point assesses the validity of the analysis within the mean field approximation framework. Figure 2 displays the evolution of the microstructure in the real space *for $W=0.1$ and $R=2$* .

| | | | |
|--|--|--|---|
|  |  |  |  |
| Fig 2a : (y,z) cut of the initial distribution of A and B atoms in a random AB alloy | Fig2b : evolution of the microstructure in the (y,z) cut for a reduced time of 100 ($\Delta y=\Delta z=0.4$) | Fig2c : evolution of the microstructure in the (y,z) cut for a reduced time of 500 ($\Delta y=\Delta z=0.4$) | Fig2d : evolution of the microstructure in the (y,z) cut for a reduced time of 1000 ($\Delta y=\Delta z=0.4$) |

From the direct observation of the microstructure driven by irradiation, it appears clearly that a steady state is achieved (see figure 2c and 2d) for these values of W and R . In order to describe the microstructure more quantitatively, Figure 3 displays the evolution of the radial correlation function associated with these four patterns.

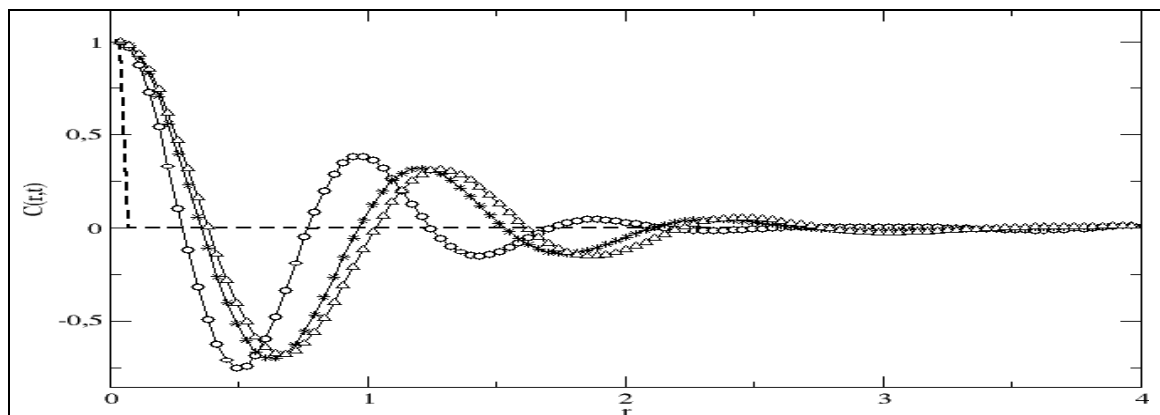


Figure 3. Evolution of the radial correlation function describing the evolution of $\eta(x,y,z,t)$ in a subcascade under irradiation ($W=0.1$, $R=2$). At $t=0$, this function is a Dirac (dashed line) associated with the quenched random pattern. The radial correlation function exhibits a liquid like behavior (open dots). Increasing the time, oscillations associated with characteristic lengths appear around the reduced distance $r=1$ and $r=2$ (open triangles and stars). For long times, this function no more evolves insuring the existence of a steady state for these values of R and W .

As the asymptotic expansion of boundaries displayed on Figure 1 are similar to those derived previously [20], it seems that the mean field approximation can be safely applied to capture the features of Eq. 4. However, to assess this point directly, the variation of k_m as a function of R is plotted on figure 4 for a given value of W for a long simulation time, when the steady state is achieved. To be sure the steady state is achieved; two distinct simulations using as initial configuration a random and a perfectly ordered state were performed. We check that the structure factors associated with two final states are similar; assessing the steady state is reached. Within our mean field approximation, it is possible to calculate $k_m(t)$ as a function of W and R . Figure 4 displays the evolution of $k_m(t)$ versus R for given values of W and t (black dots). As expected these points fall on the same line (full line) derived from the mean field approximation for WR^4 above 1. As predicted by our mean field approximation, this law vanishes for WR^4 below 1.

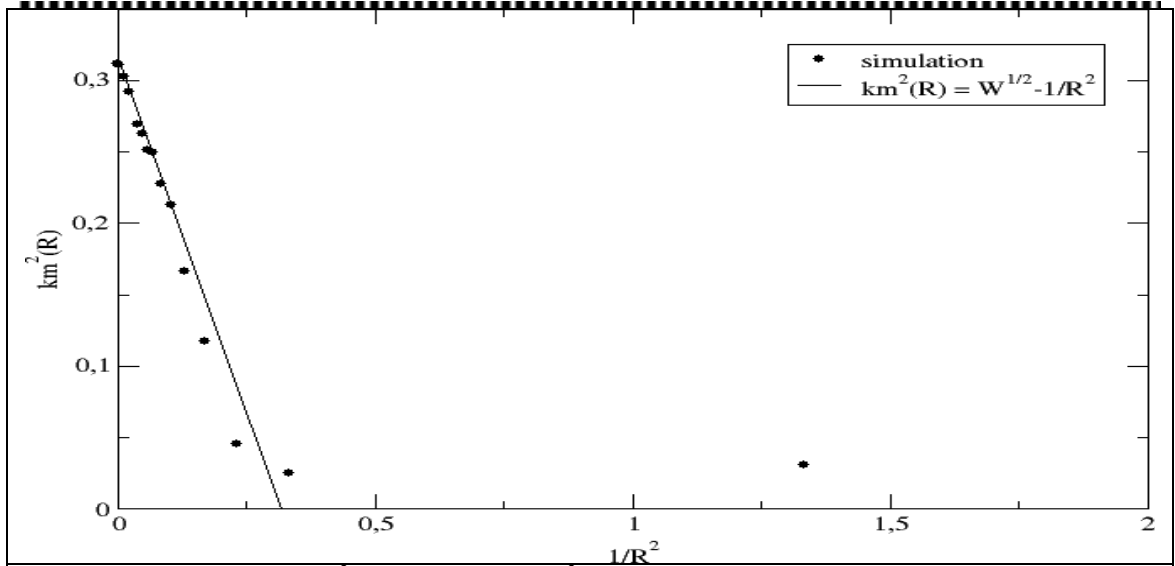
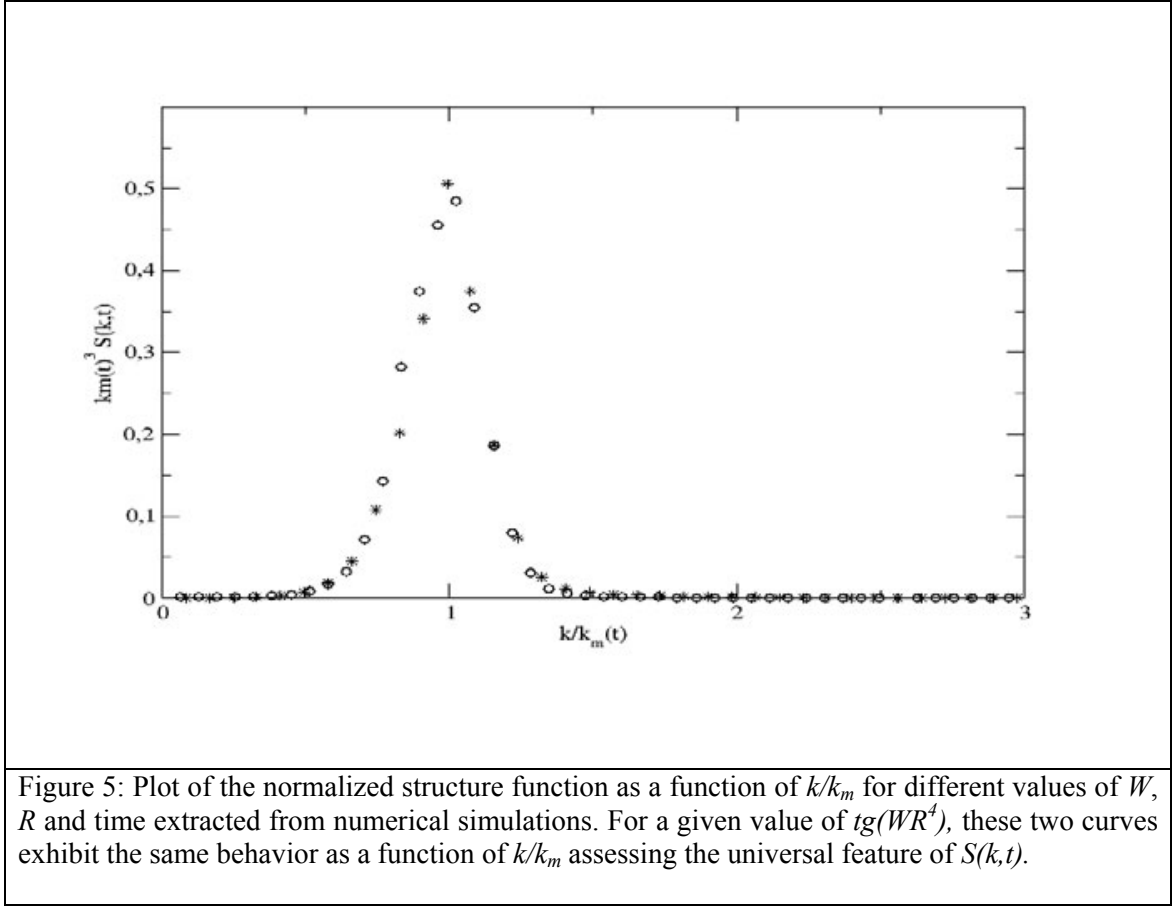


Figure 4: Variations of k_m^2 (dots) versus $1/R^2$ for $W = 0.1$. All simulations (black dots) were performed once the steady state is reached (the reduced time is kept to 2000 for all simulations). For WR^4 above 1, dots fall on the line derived from the mean field approximation. For WR^4 below 1, $k_m(t)$ do not evolve with R as expected by our approximation.

To assess the validity of the universal feature of $S(k,t)k_m^3$ in Eq.5, the structure factors associated with different values of W , R and t were calculated. Figure 5 displays the evolution of two structure factors $S(k,t)k_m^3$ as a function of k/k_m for a defined value of $tg(WR^4)$. Results extracted from simulations fall on the same universal Gaussian like curve (not plotted).



The analysis of direct simulations of Eq.4 seems then to be accurately described within a mean field approximation framework as firstly pointed out by previous authors who have studied the structural evolution of diblocks copolymers out of irradiation [20].

DISCUSSION AND CONCLUSION

Since about fifty years, experimental works based on TEM or grazing incidence X ray diffraction have clearly shown that alloys and ceramics exhibit a nano patterning under irradiation [1,2,3]. Many works were devoted to study the nano patterning induced by ion beam mixing in solids [17,18,19]. Understanding the nano patterning will help to tailor materials with well-defined microstructures at the nanometric scale. The slowing down of impinging particles in solids leads to a complex distribution of subcascades. Moreover, each subcascade will give rise to an athermal diffusion of atoms inside the subcascade. In this work, we focused our attention on this last point. Based on the well-known Cahn Hilliard Cook equation, we analytically calculate the structure factor describing the nano patterning induced by irradiation inside a subcascade within the mean field approximation framework. We show that this analytical structure factor mimics the structure factor extracted from direct numerical simulations assessing the accuracy of our

approximation. From this analysis, it appears that this structure factor exhibits a universal feature under irradiation.

Since this work points out modifications of the microstructure of materials inside a subcascade, the following part of our work will be to study if and how different subcascades can modify this structure factor at a larger scale length. On the other hand, investigations are in progress to measure this structure factor from diffraction experiments.

REFERENCES

- [1] Y. Cheng, Mater. Sci. Rep. **5**, 45 (1990).
- [2] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, S. Le Caer, L. Mazerolles, Phys Rev B **70**, 134116 (2004).
- [3] A. Benyagoub, L. Levesque, F. Couvreur, C. Mougél, C. Dufour, E. Paummier, Appl. Phys. Lett. **77**, 3197 (1998).
- [4] G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, I. Monnet, S. Le caer, L. Mazerolles, Phys Rev B **74**, 132107 (2006).
- [5] H. Bernas, J. P. Attane, K. H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, and Y. Samson, Phys. Rev. Lett. **91**, 077203 (2003).
- [6] W. Bolse, Mater. Sci. Eng. R. **12**, 53 (1994).
- [7] for a comprehensive review of spatio-temporal pattern formation in reaction diffusion systems, see M. Cross and P. Hohenberg, Rev Mod. Phys. **65**, 851 (1993).
- [8] D. Simeone, L. Luneville, Y. Serruys, Phys. Rev. E **82**, 011122 (2010).
- [9] G. Martin, Phys. Rev. B **30**, 1424 (1984).
- [10] G. Martin, P. Bellon, Solid State Phys. **53-54**, 1 (1997).
- [11] D. Simeone, L. Luneville, Phys. Rev. E **81**, 21115, (2010).
- [12] D. Simeone, C. Dodane, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, Journal of Nucl. Mat. **300**, 151, (2002).
- [13] H. Cook, Brownian motion in spinodal decomposition, Acta Metal. **18**, 297, (1970).
- [14] D Fisher, D. Huse, Phys. Rev. B **38**, 373, (1988).
- [15] R Enrique, K. Nordlung, R. Averbach, P. Bellon, Journal of Applied physics **93**(5), 2917, (2003).
- [16] S. Glotzer, D. Stauffer, N Jan, Phys. Rev. Lett. **72**, 4109 (1994).
- [17] R. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. Lett. **84**(13), 2885, (2000).
- [18] R. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. B **63**, 134111, (2001).
- [19] J. Ye, P. Bellon, Phys. Rev. B **73**, 224121 (2006).
- [20] S. Glotzer, A. Coniglio, Phys. Rev. E **50**(5), 4241 (1994).
- [21] G. Martin, Phys. Rev. B **41**, 2279, (1990).
- [22] J.F. Gouyet, Phys. Rev. E, **51**(3), 1695, (1995).
- [23] L. Wei, R. Averbach, J of Appl. Phys. **81**, 613 (1997).
- [24] T. Rogers, K. Eldere, R. Desai, Phys. Rev. B **37**(16), 9638 (1988).
- [25] J. Zhu, L. Cheng, J. Shen, V. Tikare, Phys. Rev. E **60**(4), 3564, (1999).

Disrupted coarsening in complex Cahn-Hilliard dynamics

David Simeone* and Gilles Demange

CEA/DEN/DANS/SRMA/LA2M-LRC CARMEN, CNRS-CEA-ECP, CEN Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France

Laurence Luneville

CEA/DEN/DANS/SERMA/LLPR-LRC CARMEN, CNRS-CEA-ECP, CEN Saclay, F-91191 Gif sur Yvette, France

(Received 29 May 2013; revised manuscript received 24 June 2013; published 10 September 2013)

Predicting the pattern formation in a system maintained far from equilibrium is a complex task. For a given dynamics governed by the evolution of a conservative order parameter, recent investigations have demonstrated that the knowledge of the long time expression of the order parameter is sufficient to predict the existence of disrupted coarsening, i.e., the pinning of the inhomogeneities wavelength to a well defined value. However, there exists some dynamics for which the asymptotic form of the order parameter remains unknown. The Cahn-Hilliard-like equation used to describe the stability of solids under irradiation belongs to this class of equations. In this paper, we present an alternative to predict the patterning induced by this equation. Based on a simple ansatz, we calculated the form factor and proved that a disrupted coarsening takes place in such dynamics. This disrupted coarsening results from the bifurcation of the implicit equation linking the characteristic length of the dynamics $(k_m^\infty)^{-1}$ to a control parameter describing the irradiation. This analysis is supported by direct simulations. From this paper, it clearly appears that the bifurcation of k_m^∞ is a criterion for disrupted coarsening.

DOI: [10.1103/PhysRevE.88.032116](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.032116)

PACS number(s): 64.60.De, 05.70.Fh, 05.70.Ln

I. INTRODUCTION

When a system initially at equilibrium is subject to an external perturbation, small spatial inhomogeneities in the order parameter can lead to nanometric domains. This patterning results from the balance between a short range order interaction and a long range order perturbation. For example, magnetic systems, dipolar fluids [1], block copolymers [2–4], and chemical reactions exhibit striped lamellar domains [5]. This phenomenon, ubiquitous in physics and chemistry, has been extensively studied. The modeling of this patterning is mainly based on the Cahn-Hilliard equation [6–8]. For unperturbed systems, the patterning associated with this equation is now clearly understood [9–11].

For systems submitted to long range interactions, the external force may disrupt the Ostwald ripening and then forbids the formation of large domains as pointed out by some authors in one dimension [12] ($d = 1$). In these cases, the characteristic size of such domains no more evolves with time and remains pinned to a well defined value leading to the appearance of a disrupted coarsening. The dynamics associated with this disrupted coarsening is not clearly understood. Based on the knowledge of the stationary states, Politi and Mishbah [12] give a useful criterion to discuss this interrupted coarsening. A central problem in nonequilibrium pattern formation associated with the Cahn-Hilliard-like dynamics is to identify criteria predicting the appearance of this disrupted coarsening when stationary states remain unknown.

In this paper, we address this problem studying the behavior of alloys under irradiation. Under irradiation, random displacements of atoms over a few angstroms regardless of their chemical identity lead to a solid solution in well defined areas called displacement cascades [13]. This random displacement of atoms acts as an external force able to counter-

balance the attractive interactions between atoms. A balance between this long range interaction over a few nanometers and the thermodynamic short range interaction due to the minimization of the free energy between nearest neighbors leads to a complex dynamics modeled within the Cahn-Hilliard equation framework [14]. This competition leads to the appearance of a specific modulation of the concentration wave and disrupted coarsening. Unfortunately, no analytical expression for the stationary states of Cahn-Hilliard-like equations exists for this system. In this paper, calculations, valid whatever the space dimension d is, are supported by numerical simulations performed only in two dimensions ($d = 2$).

II. FORMULATION OF THE PROBLEM**A. Modeling of the atomic jumps**

To describe the irradiation effects in a solid, the probability density function $p_R(\mathbf{x})$ associated with the ejection of atoms at a given distance x has been introduced [14]. The term $p_R(\mathbf{x})$ results from an average of atomic collisions between atoms set in motion by impinging atoms over the displacement cascade. From a coarse graining procedure [15,16], the effect of highly nonuniform collision events reduces to a probability to eject atoms at a distance x from its initial position. Obviously, $p_R(\mathbf{x})$ is radial and then symmetric. From Monte Carlo and molecular dynamic simulations performed on numerous solids with different incident particles [16,17], it appears that $p_R(\mathbf{x})$ exhibits a cut-off radius roughly equal to 2 nm. This value does not strongly depend on the nature and the energy of the incident particle nor the target atoms [17]. In a first approximation, $p_R(\mathbf{x})$ can thus be represented by a simple exponential decay associated with the cut-off R . By analogy with the kinetic theory of gases, R can then be understood as the mean free path of ejected atoms. On the other hand, the strength of the atomic mixing is defined by γ , the ratio between the number of atoms ejected and the number of atoms in the volume of the

*david.simeone@cea.fr

cascade per time unit [15]. The term γ is related to the flux of incident particle ψ and can be easily calculated from the slowing down of particles in matter [15,16].

The effect of this atomic mixing due to irradiation induces a long range perturbation in the displacement cascade. This perturbation can be written as [15–19]

$$\gamma[\eta(\mathbf{x},t) - (p_R * \eta)(\mathbf{x},t)], \quad (1)$$

where $*$ denotes the convolution product and $\eta(\mathbf{x},t)$ is the conservative scalar order parameter [20]. For a binary mixture AB, η reduces to the difference between the atomic concentrations $c_A - c_B$. It is thus possible to describe the behavior of solids under irradiation adding this term in the usual Cahn-Hilliard equation [14]. Assuming the mobility of defects does not depend on $\eta(\mathbf{x},t)$ [21], the nonlinearities associated with this dynamics are only due to the nonlinearity of F , the standard Cahn-Hilliard free energy functional. Even if the mobility M does not depend on the conservative order parameter $\eta(\mathbf{x},t)$, its evolution as a function of the atomic mixing is far from being understood. This last point precludes a direct comparison between the time evolution of the calculated and measured patterning. Despite this point, it remains possible to predict the asymptotic behavior of the coarsening induced by irradiation.

B. The modified Cahn-Hilliard equation

For a free energy density f with a double well structure below the critical temperature [20,22], $f(\eta)$ reduces to $\alpha\eta^2 + \beta\eta^4$. The phenomenological coefficient $\alpha = a(T - T_c)$ is negative below the critical temperature and positive above; the coefficients a and β are always positive. Moreover, the energetic cost of interfaces is taken into account by the term $\mu|\nabla\eta|^2$. In this expression, μ is always positive. Substituting dimensionless variables $\mathbf{x}' = \mathbf{x}\sqrt{\frac{-\alpha}{\mu}}$, $R' = R\sqrt{\frac{-\alpha}{\mu}}$, $t' = t(\frac{M\alpha^2}{\mu})$, $\phi = \eta(\frac{-\beta}{\alpha})$, and $W' = \gamma(\frac{\mu}{M\alpha^2})$, the modified Cahn-Hilliard type equation can be written in a dimensionless form [23]:

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \nabla^2(-\phi + \phi^3 - \nabla^2\phi) - W(\phi - p_R * \phi). \quad (2)$$

In this equation, the primes were dropped for simplicity. Only two independent parameters, W and R , parametrize this equation. R is associated with the second moment of $p_R(x)$ and W is related to the strength of the irradiation γ .

When $W = 0$ or $R \rightarrow 0$, this equation reduces to the usual Cahn-Hilliard equation [23]. When $R \rightarrow \infty$, this equation has been proposed to describe phase separation in both symmetric diblock copolymers and chemically reactive binary mixtures [24].

To handle the dynamics of patterning, thermal fluctuations as well as fluctuations induced by irradiation must be introduced in Eq. (2) [25]. As clearly pointed out by some authors [10,23], the noise induced by fluctuations has no effect on the long time patterning. In the following, we only discuss the dynamics of the nonstochastic modified Cahn-Hilliard equation given by Eq. (2).

III. CALCULATION OF THE FORM FACTOR

The symmetry of $p_R(\mathbf{x})$ insures the existence of a Lyapunov functional and the uniqueness of $\phi(\mathbf{x},t)$. However, no expression for the stationary solution of Eq. (2) exists [26].

A. A mean field approximation

To overcome this difficulty, we assume that the pair correlation function $\langle\phi(\mathbf{x},t)\phi(\mathbf{y},t)\rangle$ is invariant by translation ($\langle.\rangle$ denotes the ensemble average over the initial configurations). From this assumption, $\langle\phi(\mathbf{x},t)^2\rangle = \langle\phi(\mathbf{0},t)^2\rangle = S(t)$. Moreover, we assume that $\phi(\mathbf{x},t)^3 \approx \langle\phi(\mathbf{x},t)^2\rangle\phi(\mathbf{x},t)$. Our ansatz leads to a “linearization” of Eq. (2) as first applied by previous authors on the study of the diblock copolymer segregation [2,23]. It is straightforward to determine the equation followed by the form factor $S(\mathbf{k},t)$, the Fourier transform of $\langle\phi(\mathbf{x},t)\phi(\mathbf{y},t)\rangle$:

$$\frac{\partial S(\mathbf{k},t)}{\partial t} = \left(-2k^2[k^2 - 1 + S(t)] - \frac{2WR^2k^2}{1 + R^2k^2} \right) S(\mathbf{k},t), \quad (3)$$

where \mathbf{k} is the reduced wave factor of modulus k . As $p_R(\mathbf{x})$ is an exponential function, its Fourier transform reduces to $\frac{1}{1+R^2k^2}$. The term $\frac{2WR^2k^2}{1+R^2k^2}$ is thus the Fourier transform of Eq. (1). The total integrated scattering intensity $S(t)$ must be determined self-consistently:

$$S(t) = \int S(\mathbf{k},t) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}, \quad (4)$$

where d is the spatial dimension of the system ($d = 2$ in this paper).

From our ansatz, the function $S(\mathbf{k},t)$ is thus formally given by

$$S(\mathbf{k},t) = S(\mathbf{k},0) \exp[-2t g(k,t,R,W)], \quad (5)$$

where $S(\mathbf{k},0)$ is the initial form factor and

$$g(k,t,R,W) = \frac{k^2}{t} \int_0^t (S(u) - 1) du + k^4 + \frac{WR^2k^2}{1 + R^2k^2}.$$

It clearly appears that $g(k,t,R,W)$ only depends on the modulus of \mathbf{k} , k . This implies that $S(\mathbf{k},t)$ exhibits a spherical symmetry. On the other hand, $g(k,t,R,W)$ exhibits a minimum for $k = k_m(t)$. The wave vector modulus $k_m(t)$ is obviously associated with the maximum of the function $S(k,t)$. The existence of a maximum for $S(k,t)$, assessed by numerical simulations, is not surprising for a Cahn-Hilliard-like equation. The linear part of Eq. (2) acts as a filter to select a characteristic wave vector [23]. However, the nonlinear term of Eq. (2) can no more be neglected below the critical temperature. This point implies that $k_m(t)$ for large times is different from the one derived for small times associated with the linear part of Eq. (2).

Expanding $g(k,t,R,W)$ to the fourth order in the neighborhood of $k_m(t)$ and applying the steepest descent method to calculate $S(t)$ for large t values, it is easy to show that

$$k_m(t)^d S(k,t) \propto \exp \left[-2t k_m^4(t) b_4(k_m(t)) \left(\left(\frac{k}{k_m(t)} \right)^2 - 1 \right)^2 \right]$$

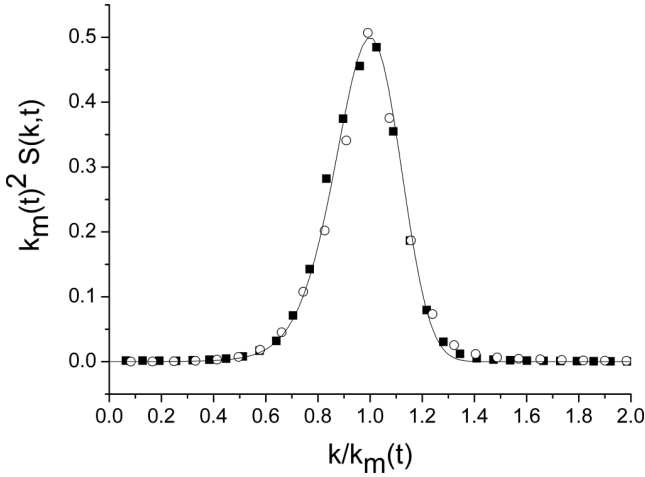


FIG. 1. Comparison between $S(k, t)$ derived from our ansatz (full line) and extracted from numerical simulations of Eq. (2) (black squares and open circles). Computations were performed in two dimensions ($d = 2$) using a finite difference scheme in the Fourier space with a 512×512 grid size for large times [the reduced times were equal to 2000 (black squares) and 5000 (open circles); for each time, simulations were averaged over 100 random initial configurations].

exhibits a scaling behavior as a function of the reduced variable $\frac{k}{k_m(t)}$, where $b_4(k_m(t))$ is the fourth order coefficient of the expansion of $g(k, t, R, W)$ as a function of the variable k .

Figure 1 displays the comparison between $S(k, t)$ calculated and extracted from numerical calculations. The fair agreement between these two calculations assesses the validity of our ansatz. Moreover, this figure highlights the scaling law followed by $S(k, t)$.

B. Patterning of stationary states

Applying the steepest descent method [27], it is possible to derive the asymptotic behavior of $k_m(t)$. As $S(k, t)$ exhibits a maximum for large times, the asymptotic value k_m^∞ of $k_m(t)$ for large times allows defining the characteristic length $L = 1/k_m^\infty$ of the atoms modulations due to irradiation in the real space, i.e., the microstructure induced by irradiation in the material. The knowledge of k_m^∞ thus allows characterizing the patterning of stationary states. The simple application of the steepest descent method allows one to calculate $S(t)$:

$$S(t) = B k_m(t)^{-1+d} \exp[-2t g(k_m(t), t, R, W)],$$

$$g(k_m(t), t, R, W) = 2k_m^4(t) \left[-1 + \frac{WR^4}{[1 + R^2 k_m(t)^2]^2} \right], \quad (6)$$

where $B = \frac{\Gamma(\frac{d}{2})}{S(k_m(t), 0) 2^{\frac{3}{2}-d} \pi^{1-\frac{d}{2}}}$ is a normalization factor and Γ is the gamma function. On the other hand, $S(t)$ is linked to R , W , t , and $k_m(t)$ via the first derivative of $g(k, t, R, W)$:

$$S(t) = 1 + \frac{d}{dt} \left(\int_0^t (S(u) - 1) du \right)$$

$$= 1 - \frac{d}{dt} \left(-2t k_m(t)^2 - \frac{WR^2 t}{[1 + R^2 k_m(t)^2]^2} \right). \quad (7)$$

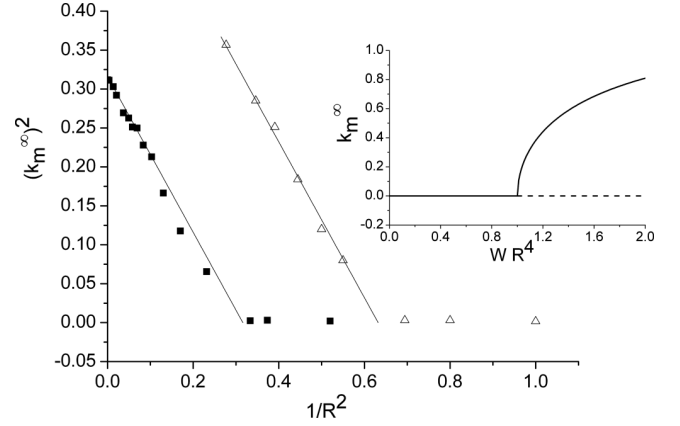


FIG. 2. Variation of $(k_m^\infty)^2$ extracted from numerical simulations (black squares: $W = 0.1$, open triangles: $W = 0.4$) for large times ($t > 100\,000$) as a function of R^{-2} . The evolution of $(k_m^\infty)^2$ exhibits a linear variation as expected (full lines), for $WR^4 > 1$. For $WR^4 < 1$, $(k_m^\infty)^2$ is null. The inset displays the evolution of k_m^∞ with WR^4 .

Satisfying Eqs. (6) and (7) leads to an implicit equation for $k_m(t)$. Moreover, if a nonnull stationary state exists, from Eq. (6), the two conditions $\lim_{t \rightarrow \infty} g(k_m(t), t, R, W) = 0$ and $\lim_{t \rightarrow \infty} S(t) > 0$ must be verified. Using Eq. (7), these conditions imply $W < (\frac{R^2+1}{2R^2})^2$. Two distinct cases can then be distinguished:

- (a) for $WR^4 < 1$, Eq. (6) is only satisfied for $k_m(t) \approx t^{-\frac{1}{3}}$, as expected for the usual Cahn-Hilliard equation out of irradiation;
- (b) for $WR^4 > 1$, two different values of $k_m(t)$ are solutions of the implicit equation. When time goes to infinity, either $k_m(t)$ tends to zero or to a nonnull value

$$k_m^\infty = \sqrt{\frac{\sqrt{WR^4} - 1}{R^2}}. \quad (8)$$

It can be noticed that for $R \rightarrow \infty$, our expression of k_m^∞ is equal to the one derived for the patterning of diblock copolymers' formation [24]. Figure 2 displays the evolution of $(k_m^\infty)^2$ derived from numerical simulations as a function of R^{-2} for different values of W .

IV. DISRUPTED COARSENING

A. Stability analysis

The different kinks observed on Figure 2 assess that two distinct regimes take place as a function of WR^4 which can be understood as a control parameter. For $WR^4 > 1$, it must be noticed that a long time [$t \gg (WR^4 - 1)^{-1}$] is needed to reach the stationary state described by the wave vector k_m^∞ when WR^4 tends to one.

A simple linear stability analysis of Eq. (5) around k_m^∞ for $WR^4 > 1$ and $WR^4 < 1$ clearly shows that only $k_m^\infty = 0$ leads to a stable solution of $S(k, t)$ for $WR^4 < 1$ (full line in the inset on Fig. 2). For $WR^4 < 1$, the atomic mixing induced by irradiation is not sufficient to counterbalance the ordering of the solid below the critical temperature. An Ostwald ripening takes place and the characteristic length of the problem reduces to $k_m(t)^{-1} \propto t^{\frac{1}{3}}$ for $d = 2$, as expected for

a classical Cahn-Hilliard equation. For $WR^4 = 1$, a bifurcation occurs as clearly shown in the inset on Fig. 2. For $WR^4 > 1$, the solution associated with $k_m^\infty = 0$ becomes unstable (dotted line) and only the form factor $S(k, t)$ associated with k_m^∞ obtained from Eq. (8) is stable (full line). This nonnull value of k_m^∞ for $WR^4 > 1$ implies that the coarsening is disrupted. A new patterning resulting from the balance between the atomic mixing and the ordering energy takes place. This patterning is defined by a constant characteristic length $(\frac{\sqrt{WR^4-1}}{R^2})^{-\frac{1}{2}}$. As R tends to infinity, $k_m^\infty = W^{\frac{1}{4}}$, as calculated for a diblock copolymer's separation [24].

This analysis clearly demonstrates that the bifurcation of $k_m(t)$ implies disruption of the ripening. This bifurcation appears as an alternative criterion to predict a disrupted coarsening in dynamics for which no asymptotic expression for the order parameter exists.

B. Derivation of a phase diagram

From the knowledge of the asymptotic behavior of $k_m(t)$, it is possible to draw a “phase diagram” versus the two parameters R and W as shown on Fig. 3. The phase diagram derived from the analysis of $k_m(t)$ is qualitatively similar to the one obtained from a classical minimization of the Lyapounov energy [14]. This point then assesses our ansatz. Above the line $W = (\frac{R^2+1}{2R^2})^2$, the atomic mixing induced by irradiation cannot be counterbalanced by the ordering energy and a solid solution is created. The form factor $S(k, t)$ then reduces to a Dirac distribution. We thus obtain a solid solution and $\phi(\mathbf{x}, t)$ obviously does not depend on \mathbf{x} . A second line can be drawn on the phase diagram defining the bifurcation of k_m^∞ (dotted line $WR^4 = 1$). Below this line, the atomic mixing cannot counterbalance the chemical ordering and $S(\mathbf{k}, t)$ tends to zero according to an inverse power law as expected from the usual Cahn-Hilliard equation. A phase separation is thus observed. Between these two lines, the coarsening is disrupted. The form factor is peaked to a nonnull value of $k_m(t) = k_m^\infty$ inducing

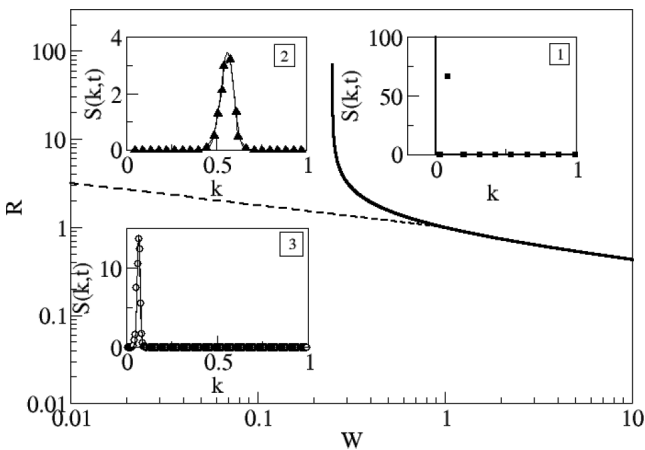


FIG. 3. Schematic phase diagram describing different patterns for large times ($t > 1000$). Above the full line, $S(k, t)$ (black squares: $W = 0.4$, $R = 3$, inset 1) is a Dirac function. Below the full line, $S(k, t)$ exhibits a Gaussian-like shape with a nonnull maximum (black triangles: $W = 0.4$, $R = 1.6$, inset 2). Below the dashed line, $S(k, t)$ tends to zero (open circles: $W = 0.4$, $R = 1$, inset 3).

TABLE I. Values of the mobility, WR^4 , and the wave vector k_m^∞ in CuCo irradiated by 1 MeV Kr ions with an incident flux of $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ at different temperatures.

| $T(\text{K})$ | $M(\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{eV}^{-1})$ | WR^4 | $k_m^\infty(\text{nm}^{-1})$ |
|---------------|---|-------------------|------------------------------|
| 1000 | $7.14 \cdot 10^{-11}$ | 250 | 2 |
| 500 | $7.81 \cdot 10^{-14}$ | $2.34 \cdot 10^5$ | 11 |

patterning at the nanometric scale. Figure 3 summarizes these different cases. From this analysis, it clearly appears that the wave vector associated with the disruptive patterning k_m^∞ is proportional to $(\psi)^{\frac{1}{4}} M(T)^{-\frac{1}{4}}$. The value of the wave vector is only a function of the flux of incident particles ψ and the temperature of irradiation via the mobility. This dependence of k_m^∞ with the flux and the temperature can be clearly understood. This is the effect of the competition between the ejection of atoms (the ψ term) and the healing of these ejected atoms via a diffusion process.

C. Application

From this analysis, it is possible to estimate typical values of k_m^∞ at different temperatures in immiscible binary alloys submitted to irradiation. From the Bragg-Williams model, a , β , and the critical temperature T_c can be easily computed for the CuCo alloy [20]. These values are equal to $1.710^{-4} \text{ eV K}^{-1}$, 1.33 eV and 1928 K , respectively. On the other hand, μ is equal to 0.443 eV \AA^2 , derived from the Krivoglaaz-Clapp-Moss formalism [28]. From Monte Carlo simulations of the chemical diffusion of species in this alloy, the mobility $M(T)$ out of irradiation can also be determined [29]. Submitted to a 1 MeV krypton irradiation and a flux ψ of $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, displacement cascades are created in this alloy over a characteristic length of tens of nanometers and γ reduces to 500 s^{-1} [16]. Moreover, the value of the cut-off radius R is equal to 2 nm. Assuming the mobility $M(T)$ does not evolve under irradiation, it is possible to estimate the value of the wave vector associated with the patterning for large times at different temperatures. Table I summarizes the evolution of the mobility (assumed to be the mobility in the nonirradiated alloy), WR^4 , and k_m^∞ at two distinct temperatures. For these two temperatures, WR^4 is always greater than 1 and a disrupted patterning would occur. For both temperatures, patternings of a few nanometers appear for such fluxes. From the values of k_m^∞ derived from this paper, it appears that only small angle scattering experiments are able to detect the patterning induced by irradiation in CuCo. In fact, from the value of k_m^∞ at 1000 K, it is possible to determine the Bragg angle associated with the patterning in an x-ray diffraction experiment. For $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) and k_m^∞ of 2 nm^{-1} , the Bragg angle associated with the diffraction is $2\theta_B = \frac{k_m^\infty \lambda}{2\pi} \approx 3^\circ$.

V. CONCLUSIONS

In this paper, we present an alternative to predict the disruption of the coarsening for a complex Cahn-Hilliard-like dynamics, for which no analytical solution of the stationary order parameter exists. We clearly demonstrate by a direct

comparison with numerical simulations that a simple ansatz allows one to overcome this problem. Applying this ansatz, we show that the patterning induced by Eq. (2) is characterized by a well defined wave vector $k_m(t)$. Despite the irradiation, $S(\mathbf{k}, t)$ also exhibits a scaling behavior as it is the case out of irradiation as displayed on Fig. 1. Thanks to this ansatz, it clearly appears that $k_m(t)$ satisfies an implicit equation as a function of the parameters W and R . This equation exhibits a bifurcation as a function of the control parameter WR^4 . Above the critical value $WR^4 = 1$, the asymptotic expression of $k_m(t)$ for large times is nonnull. This nonnull value of k_m^∞ implies a disrupted coarsening of the patterning in agreement with numerical simulations. The main interest of this paper in comparison with previous works [23,24] is that the disrupted

patterning clearly depends on the bifurcation of $k_m(t)$ in the two dimensional control parameters space as pointed on Eq. (3). This result confirms and generalizes previous investigations on the disrupted patterning in one dimension.

A puzzling question is whether for more complex dynamics with a translation symmetry coarsening with or without frozen periodicity are the only possible scenarios. This question appears to be a perspective for this work. Another perspective will be to consider if there is any simple link between simple symmetries and frozen coarsening. The last perspective is to extend our analysis to nonlocal equations as they arise, for example, in solidification or viscous fingering or to more complex dynamics as the Kuramoto-Shivashinski [30] one in which the mobility becomes a function of the order parameter.

-
- [1] A. Stegner and J. E. Wesfreid, *Phys. Rev. E* **60**, R3487 (1999).
 - [2] S. C. Glotzer, D. Stauffer, and N. Jan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4109 (1994).
 - [3] Y. Oono and M. Bahiana, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1109 (1988).
 - [4] L. Q. Chen and A. G. Khachaturyan, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1477 (1993).
 - [5] M. Cross and P. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851 (1993).
 - [6] J. Cahn and J. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
 - [7] J. Langer, in *Solids far from Equilibrium* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
 - [8] P. Hohenberg and B. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).
 - [9] T. Izumitani and T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* **83**, 3694 (1985).
 - [10] T. M. Rogers and R. C. Desai, *Phys. Rev. B* **39**, 11956 (1989).
 - [11] S. Villain-Guillot and C. Josserand, *Phys. Rev. E* **66**, 036308 (2002).
 - [12] P. Politi and C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 090601 (2004).
 - [13] R. Averback and T. de la Rubbia, *Solid State Phys.* **51**, 281 (1997).
 - [14] R. A. Enrique and P. Bellon, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2885 (2000).
 - [15] P. Sigmund and A. G. Marti, *Nucl. Instrum. Methods Phys., Sect. B* **168**, 399 (1980).
 - [16] D. Simeone and L. Luneville, *Phys. Rev. E* **81**, 021115 (2010).
 - [17] R. Enrique, K. Nordlund, R. Averback, and P. Bellon, *J. Appl. Phys.* **93**, 2917 (2003).
 - [18] G. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 1424 (1984).
 - [19] D. Simeone, L. Luneville, and J. Both, *Europhys. Lett.* **83**, 56002 (2008).
 - [20] J. Toledano and P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transition* (World Scientific, Singapore, 1987).
 - [21] J. F. Gouyet, *Phys. Rev. E* **51**, 1695 (1995).
 - [22] P. Toledano and V. Dmitriev, *Reconstructive Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1996).
 - [23] A. Bray, *Adv. Phys.* **43**, 357 (1994).
 - [24] S. C. Glotzer and A. Coniglio, *Phys. Rev. E* **50**, 4241 (1994).
 - [25] H. Cook, *Acta Metall.* **18**, 287 (1970).
 - [26] D. Zwillinger, *Handbook of Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1989).
 - [27] A. Alastuey, M. Magro, and P. Pujol, *Physics and Mathematical Tools* (EDP Science, Les Ulis, 2008).
 - [28] M. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X Rays and Neutrons by Real Crystals* (Springer, Berlin, 1969).
 - [29] R. A. Enrique and P. Bellon, *Phys. Rev. B* **60**, 14649 (1999).
 - [30] Y. Kuramoto, *Chemical Oscillations, Waves, and Turbulence* (Springer, Berlin, 1984).

Phase-Field Modelling of radiation induced microstructures

L. Luneville¹, G. Demange², V. Pontikis³, D. Simeone²

¹DEN/DANS/DMN/SRMA/LA2M/LRC-CARMEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

²DEN/DANS/DM2S/SERMA/LLPR/LRC-CARMEN, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

³DSM/IRAMIS/LSI, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ABSTRACT

This work shows that realistic irradiation-induced phase separation and the resulting microstructures can be obtained via an adapted Phase Field (PF) modelling combined with atomistic Monte Carlo simulations in the pseudo-grand canonical ensemble. The last allow for calculating the equilibrium phase diagram of the silver-copper alloy, chosen as a model of binary systems with large miscibility gap and, for extracting the parameters of the excess free-energy PF functional. Relying on this methodology, the equilibrium phase diagram of the alloy is predicted in excellent agreement with its experimental counterpart whereas, under irradiation, the predicted microstructures are functions of the irradiation parameters. Different irradiation conditions trigger the formation of various microstructures consistently presented as a non-equilibrium “phase diagram” aiming at facilitating the comparison with experimental observations.

INTRODUCTION

Microstructures in irradiated alloys are made of phases with spatial distribution in patterns and composition both differing from those observed in alloys at equilibrium [1-4]. Taking advantage of the large metastability of microstructures, radiation is now being used for tailoring materials with desired, new properties [1] such as the electronic properties of semiconductors doped by ion implantation for applications in microelectronics [5,6]. This is a main reason motivating the development of microstructural modeling capable of realistic prediction of microstructures for driving experimental preparation thus optimizing resources and shortening the time to applications.

In this context, the strong requirement is that space and time scales of experimental and modeling studies of microstructures are comparable, which discriminates existing modelling techniques and points to phase field (PF) methods as the most appropriate for they naturally integrate mesoscopic time and space scales as required in microstructural modeling [7].

The present work focuses on PF description of a decomposing binary alloy under irradiation in view to study damage-related microstructures and their characteristics as functions of the irradiation parameters, energy range, flux and fluence. By numerically solving the evolution equation in discrete space and time reduced coordinates, the resulting microstructural information should be represented in real space and time units in view of the direct comparison with experiments. To this end, we have fitted the parameters of the PF excess free energy functional to the calculated equilibrium phase diagram of a silver (Ag) copper (Cu) alloy modeled using pseudo-Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) atomistic simulations [8] and a phenomenological cohesion model [9]. Besides providing the values of PF parameters for the bulk alloy, this phase diagram is in perfect agreement with its experimental counterpart [10].

Moreover, GCMC simulations of an (100) semi-coherent interface between Ag and Cu have been used for determining the values of interfacial excess energy and width, crucially needed by PF modeling of phase separation under irradiation.

In the following, section II presents the details of the PF calculations; the procedure employed for PF parameters determination from atomistic simulations and thereby obtained values, whereas section III is devoted to the presentation of the results. Finally, section IV is devoted to few brief concluding remarks.

THE PHASE FIELD APPROXIMATION

The Landau Ginzburg approach

Irradiation experiments performed on bulk and multi-layered AgCu alloys have shown that rich in Cu or Ag nano-precipitates form while the crystalline symmetry, i.e. the space group, is conserved [11]. In this context, the discrete probability density of Cu atoms in the alloy lattice can be replaced by a mesoscopically smooth conservative field, $\eta(\mathbf{r},t)=c_A(\mathbf{r},t)-c_0$, where, $c_{Ag}(\mathbf{r},t)$, is the concentration of Ag and, c_0 , is the Ag concentration at the critical temperature. This coarse graining derives from a spatial average of species concentration at the atomic scale and finds justification in that short-range details at the atomic scale are irrelevant when dealing with mesostructures with characteristic length much larger than the distance between first neighbours [7]. The free energy of such a system is then written as a Landau-Ginzburg functional of the order parameter field, $\eta(\mathbf{r},t)$, applying only at the long wavelength limit:

$$F(\eta(\mathbf{r},t)) = \int (f_h(\eta(\mathbf{r},t)) + \frac{\mu}{2} |\nabla \eta(\mathbf{r},t)|^2) d\mathbf{r} \quad (1-a)$$

where, f_h , is the local coarse-grained bulk free-energy density associated with the homogeneous phase and the additive term, $|\nabla \eta(\mathbf{r},t)|^2$, accounts for the energetics and the “stiffness”, μ , of interfaces forming during demixing [7]. It is customary expanding this free-energy density into a polynomial expression [6]:

$$f_h(\eta) = \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\gamma}{3} \eta^3 + \frac{\beta}{4} \eta^4 \quad (1-b)$$

It is also worth noting that the term η^3 , satisfies the Lifshitz criterion and accounts for lattice relaxations [7], not included in Bragg-Williams models customarily employed to fit experimental phase diagrams. The evolution of a system with free energy described by Eqs. 1 is obtained by solving the evolution equation:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta F}{\delta \eta} \right) \quad (2)$$

with $M(\eta)$ defining the mobility of species in relation with diffusive mass-transport in the alloy. This model is referred to as the B-model of dynamical critical phenomena within the classification by Hohenberg and Halperin [6] or Cahn Hilliard generalized diffusion equation. Moreover, in AgCu, considered as an archetype of demixing alloys with large lattice misfit value, the resulting elastic strain fields are easily accounted for by appropriately chosen coefficients of the bulk free energy density, $f_h(\eta(\mathbf{r},t))$, thus explaining the successful application of this model in metallurgy, according [7]. By essence, interfaces in this model are compositionally “diffuse” i.e. these are characterized by a temperature dependent characteristic width ξ associated with the interface width, providing a definition of a characteristic length below which the model is not

valid anymore. This width ξ is related to the stiffness of the Ginzburg term via $\mu = \alpha \xi^2$.

Space discretization of Eq. 2 over volume elements with linear dimensions comparable to the characteristic length ξ will prevent demixion to occur, a result that can be used for empirically determining ξ , for any given set of parameters.

Simulations of the microstructure in the AgCu alloy require that the elastic energy due to the large misfit between constituents ($\approx 13\%$) be properly accounted for. This energy is represented by the additional term in Eq. 1b which complies with Katchaturyan's description adapted to the case of coherent non-interacting precipitates [7]. This simplification is obviously non consistent with the large misfit of AgCu alloys but should be viewed as a first order approximation to the real system.

PF-modeling of irradiation

The Cahn-Hilliard equation used for describing a binary alloy evolving toward equilibrium can be extended to account for the effects of irradiation. To this end, it is reasonable admitting that displacement is athermal for species within subcascades assumed of size L ($L \approx 10$ nm)[12], and that the relocation of Ag and Cu atoms driven by the thermal spike, can be represented by the following diffusion equation [13,14]:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\Gamma(\eta - p_R * \eta) \quad (3)$$

In this equation, Γ represents the frequency of exchanges between species and $p_R(r)$, is the probability for an atom in a subcascade to be ejected at distance, r , from its initial position whereas the asterisk marks a convolution product. R is associated with the mean free path of the ejected atoms, knocked in a displacement cascade [14].

The determination of this probability function can be extracted from MD or BCA simulation of the slowing down of particles in solids [14]. These show that the first moment of, $p_R(r)$, vanishes since the relocation probability in a subcascade describes Brownian motion whereas Molecular Dynamics simulations of irradiated alloys have shown this probability is fairly assimilated to an exponential decay, $\exp(-r/R)$ [15,16].

For studying demixion in AgCu under irradiation, it is also consistent assuming that the long-time evolution of the alloy is controlled by the balance between the atomic scale chemical disorder, triggered by incident particles and thermal mass transport, thus leading to the following balance equation [12,17]:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M \nabla \frac{\delta F}{\delta \eta} \right) - \Gamma(\eta - p_R * \eta) \quad (4)$$

In AgCu, experimental diffusivity values for the two species are similar [18] and the mobility, M , controlled by the stationary point defect concentration values is taken proportional to the square root of the irradiation flux [13]. Finally, concentration fluctuations at equilibrium or stemming from irradiation events are not included in the model above since previous work has shown that such fluctuations may only affect the roughness of interfaces without changing the shape or the growth kinetics of precipitates [9].

Determination of the parameters of the free energy functional

Parameters entering the free energy functional can be extracted by fitting the PF prediction of the phase diagram to experimental values of the composition versus the temperature. This

would yield the values of parameters for bulk phases without providing information related to the heterophase interfaces forming upon phase separation (Eq. 1). Therefore a different approach has been used in this work, consisting in the comparison of PF results with GCMC calculations for bulk AgCu solid solutions and phase separated systems containing a planar (100) heterophase interface. The latter calculations relied on an adapted phenomenological n-body potential, which has been shown to satisfactorily reproduce the experimental phase diagram of the binary system under study [16].

Following the Metropolis algorithm to move atoms, each GCMC macro-step consists in atomic moves, volume moves and chemical changes of randomly selected atoms. At each temperature, the studied systems have been equilibrated over $2 \cdot 10^6$ GCMC macro-steps and thermodynamical quantities have been computed over additional 10^7 GCMC steps.

The main results of this work are as follows:

- the solubility limits of the bulk alloy have been obtained as functions of the temperature and served to extracting the parameters α , β , γ , of the free-energy functional (Eq.1-b). In figure 1(a), experimental phase diagrams (stars) are compared with the predictions of the GCMC simulations (black dots) and the PF calculations (black line). Numerical and experimental values defining the bi-nodal line are in excellent agreement. Moreover, the fitting procedure leads to positive γ values, as is expected for second order phase transitions and, α is a linear function of the temperature in consistency with the Landau description of phase transitions.
- the stiffness μ relating to the interfacial tension between precipitates and the matrix, thus determining the morphology of precipitates. Figure 1(b) displays the Ag-concentration profile transversal to an (100) Ag/Cu interface obtained at $T=0.56T_c$, as a function of the position reduced by the characteristic length ξ . The temperature dependent values of μ have been extracted from similar profiles obtained at various temperatures. These values result identical within the statistical accuracy of the calculations, thus indicating that the interfacial stiffness μ is temperature independent.

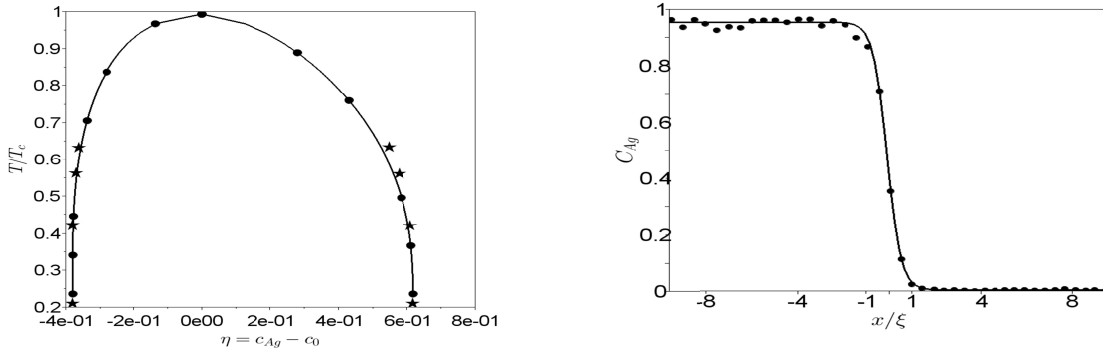


Figure 1: (a) Comparison of the solubility limits versus the temperature, from experiments (stars), GCMC simulations (black dots) and PF calculations (line). The critical temperature, derived from MC simulations equals 1423 K; (b) GCMC-predicted Ag concentration profile along the direction normal to an (100) Ag/Cu heterophase interface as a function of the reduced distance, x/ξ at $0.56T_c$ (black dots). The black line represents the PF prediction with parameters of the free-energy functional fitted to GCMC.

Determination of parameters associated with irradiation

It has been mentioned above that the PF description of irradiation reduces to the external force term in Eq. 4 with Γ and R -values characterizing the damage. These values have been obtained from simulations of atomic displacements of Ag and Cu atoms induced by 1 MeV, Kr ions, within the Binary Collision Approximation (BCA) and by using the MARLOWE code [14] accounting for the crystalline structure of the alloy and for defect recombination events. Importantly, since BCA values of Γ and R compared favorably with MD simulations for Kr-ion irradiation at low energy [16], these values can be considered satisfactorily representing the effects of ion damage and thus safely used as an input to PF as is done in the present work.

MICROSTRUCTURE

PF equations 1-4 have been solved numerically by using a semi-implicit scheme in the Fourier space with the mobility set at the experimental value at equilibrium. Stationary states thereby obtained are conveniently represented as an irradiation conditions-dependent “phase diagram” [12] (Fig. 2a). Three distinct domains appear in this figure defined in terms of Γ -values range: (1) at low Γ values, mixing is not efficient enough to perturb the classical coarsening regime, (2) intermediate Γ -values correspond to the ion beam mixing limited precipitate coarsening (gray background) and (3) at high Γ , the alloy is disordered and homogeneous (black background). In the first domain precipitates grow with a $t^{1/3}$ power law, thus complying with the Lifshitz-Slyozov rule applicable to equilibrium growth [7]. Figure 2b illustrates among different microstructures emerging from the PF calculations a case belonging to growth conditions typical of region 2.

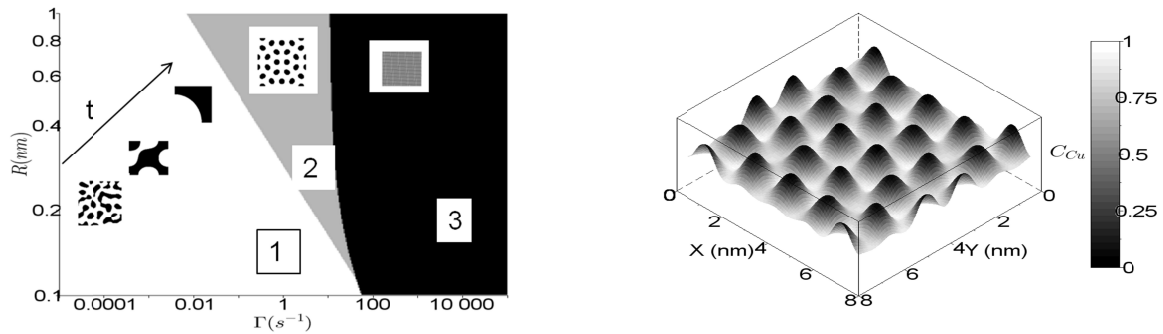


Figure 2: (a) Schematic description of different stationary states created at $T=0.3T_c$ and irradiation flux ϕ amounting, $10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Γ proportional to ϕ is associated with the “intensity” of the ionic mixing occurring in a displacement cascade (Equ.3) and R is the mean free path of ejected atoms in a displacement cascade. Classifying emerging microstructures divides this “phase diagram” in three regions corresponding respectively to low, intermediate and high irradiation intensities: (1) white area, the range of classical demixion, in gray, the region in which coarsening and spinodal decomposition leads to nanopatterning and in black, the region where intense mixing of species triggers the formation of an homogeneous solid solution; (b) 2D cut of the stationary microstructure grown in an irradiated AgCu matrix. Precipitates are produced under irradiation in the patterning domain (region 2) with the gray scale graduated in Ag-concentration units. Under the given irradiation conditions, Cu rich precipitates form periodic patterns.

Profiles of concentration and precipitate sizes along the x-axis are easy to extract from figure 2b. Two such profiles are displayed in figures 3a and 3b, which show that under irradiation, size-distribution (Fig. 3a) and the concentration profiles (Fig. 3b) are largely different from their equilibrium counterparts. Moreover, under irradiation, the maximum values of concentration are well below the solubility limit predicted by the equilibrium phase diagram at the same temperature. One is therefore justified in concluding that under irradiation, the composition and the size of precipitates are not only functions of temperature but also of the irradiation parameters, R and Γ .

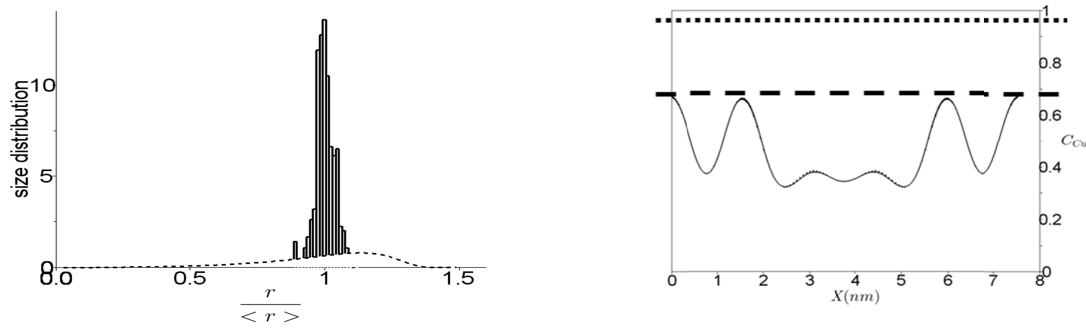


Figure 3: (a) Size distribution of a population of 200 precipitates produced by irradiation (black line). For the sake of comparison the dotted line represents the theoretical Lifshitz-Slyozov-Wagner distribution for the spinodal decomposition; (b) Cu concentration profile of precipitates formed under irradiation (full line). Maximum values of concentration (dashed line) in Cu rich precipitates formed under irradiation are smaller than values predicted from equilibrium PF calculations (dotted line).

CONCLUSIONS

This work demonstrates that coupling atomistic and mesoscopic scales is possible by using atomistic scale modelling in conjunction with PF modelling, to provide this last with parameters of the appropriate free-energy functional defined at the atomic scale and critically tested against experiments. In addition, it is shown that by adding an appropriate external force to the PF free-energy functional, allows for reproducing irradiation effect phase demixion and separation phenomena and the variety of associated microstructures.

On the other hand, during the last five decades, TEM and grazing incidence X-ray diffraction experiments have shown that irradiation of alloys and ceramics trigger the formation of nano-patterns [19] similar to those obtained in the present work. The results of the present research motivates for further investigating the microstructures predicted by the methodology of scale coupling, atomic-macroscopic, successfully settled up and tested in this preliminary study. Ongoing work aims at the experimental validation of the simulations and the study of nucleation processes under irradiation.

REFERENCES

- [1] Y. Cheng, Mater. Sci. Rep. **5**, 45 (1990)
- [2] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, L. Mazerolles, Phys Rev B **70**, 134116 (2004)

- [3] G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, I. Monnet, L. Mazerolles, PRB **74**, 132107 (2006)
- [4] H. Bernas, J. P. Attane, K. H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, Y. Samson, Phys. Rev. Lett. **91**, 077203 (2003)
- [5] W. Bolse, Mater. Sci. Eng. R. **12**, 53 (1994)
- [6] P. Toledano, V. Dimitriev Reconstructive Phase transition, World scientific (1996).
- [7] A. Katchaturyan, Theory of structural transformation in solids, John Wiley, (1983).
- [8] M. Allen, D. Tildesley, Computer simulation of liquids, Clarendon Press, Oxford, pp 212-239 (1987)
- [9] M. Briki, Etude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques, Ph. D., Université Paris Sud – Paris XI (2013)
- [10] Binary alloy phase diagram, T. Massalski, Editor in chief, vol1, Ohahio (1990)
- [11] M. Cross and P. Hohenberg, Rev Mod. Phys. **65**, 851 (1993)
- [12] D. Simeone, G. Demange, L. Luneville, Phys. Rev. E **88(3)**, 032116 (2013)
- [13] G. Martin, Phys. Rev. B **30**, 1424 (1984)
- [14] D. Simeone, L. Luneville, Y. Serruys, Phys. Rev. E **82**, 011122 (2010)
- [15] K. Podzorov, L. Luneville, M. Hayoun, R. Stoller, D. Simeone, J. Nucl. Mat 458, 168 (2015).
- [16] R. Enrique, K. Nordlung, R. Averbach, P. Bellon, J. of Appl. Phys. **93(5)**, 2917, (2003)
- [17] S. Glotzer, A. Coniglio, Phys. Rev. E **50(5)**, 4241 (1994)
- [18] B. Butrymowicz, J. Manning, M. Read, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol **3(2)** (1974)
- [19] L. Wei, R. Averbach, J of Appl. Phys. **81**, 613 (1997)

