



HAL
open science

Simulation du Comportement sous Irradiation aux Ions Lourds du Nanocomposite Au-SiO₂

Thi Hai Yen Vu

► **To cite this version:**

Thi Hai Yen Vu. Simulation du Comportement sous Irradiation aux Ions Lourds du Nanocomposite Au-SiO₂. Physique [physics]. Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, 2015. Français. NNT: . tel-01265991

HAL Id: tel-01265991

<https://pastel.hal.science/tel-01265991v1>

Submitted on 1 Feb 2016

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

**THÈSE
PRÉSENTÉE
À L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**



**POUR OBTENIR LE TITRE DE
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE**
Spécialité : **PHYSIQUE**

PAR

VU Thi Hai Yen

Sujet de la thèse :

**Simulation du Comportement sous Irradiation
aux Ions Lourds du Nanocomposite Au-SiO₂**

Soutenue le 17 novembre 2015
devant le jury composé de :

Mme	Caroline Bonafos	Rapporteur
M.	Alexandre Legris	Rapporteur
M.	Hichem Dammak	Examineur
M.	Joël Ribis	Examineur
M.	Cornelis Jacominus van der Beek	Examineur
M.	Christian Dufour	Invité
M.	Giancarlo Rizza	Co-directeur de thèse
M.	Marc Hayoun	Directeur de thèse

*À toute ma famille,
à tous mes amis.*

*Ce qui est incompréhensible,
c'est que le monde soit compréhensible.
Albert Einstein*

REMERCIEMENTS

Ce mémoire représente l'aboutissement de trois années de travail au sein du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) situé sur le campus de l'École Polytechnique à Palaiseau.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Martine Soyer, ancienne directrice et M. Kees Van der Beek, directeur actuel du LSI de m'avoir accueilli pendant ces trois années. J'ai beaucoup apprécié les journées des doctorants qu'ils ont mises en place afin de créer une meilleure cohésion entre les divers groupes du laboratoire. Je voudrais remercier spécialement M. Van der Beek pour son soutien, autant moral qu'administratif durant la période délicate que j'ai traversé à la fin de ma thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement mon directeur de thèse M. Marc Hayoun dont la gentillesse, la patience et la confiance qu'il m'a témoignée ont contribué à l'aboutissement de ce travail. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité et les nombreux échanges que nous avons eus, notamment les heures à développer et débbugger les codes de calcul. Par ses conseils, il m'a appris la manière d'organiser un travail scientifique et l'art de rédiger un document scientifique. Je tiens particulièrement à le remercier de m'avoir appris le français, la culture française et aussi de m'avoir fait connaître de beaux films et de belles musiques qui sont inconnus de ma génération. Je ne saurais que trop le remercier d'avoir également partagé les durs moments, les découragements, mais aussi les instants heureux, tout comme l'aurait fait un père.

De la même façon, je voudrais exprimer ma plus sincère reconnaissance à M. Giancarlo Rizza qui a codirigé cette thèse. J'ai pu apprendre énormément de sa connaissance de l'étude expérimentale de l'irradiation aux ions lourds et de nombreux autres sujets. Je n'oublierai pas ses conseils sur la façon de raisonner, d'oser exprimer les idées que l'on a et sur leur mise en œuvre.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude aux rapporteurs de cette thèse, Mme Caroline Bonafos (Directrice de recherche au CIMEX, Toulouse) et M. Alexandre Legris (Professeur de l'Université Lille I) pour leurs commentaires, remarques et conseils judicieux sur le manuscrit et lors de la soutenance. Je voudrais également remercier messieurs Hichem Dammak (Professeur de CentralSupélec), Joël Ribis (chercheur au CEA), Kees Van der Beek (Directeur du LSI) et Christian Dufour (Professeur de l'Université de Caen) qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir faire partie de mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements à M. Gerrit Coddens pour sa richesse de cœur, sa disponibilité et ses encouragements. Merci pour tous ses conseils scientifiques et ses corrections de mes articles et de mon manuscrit.

Je voudrais adresser un grand merci à Andrea Cucca, Isabelle Taquin, Marylène Raclot et Sylvie Michelle pour leur gentillesse, leur disponibilité, leurs aides techniques et administratives.

Je n'oublierai jamais mes camarades de travail, tous ceux grâce à qui mes années de thèse ont été moins dures, toujours souriantes et toujours pleines de bonheur. Merci Ikbal d'avoir été comme ma grande sœur ; d'avoir partagé la dure période à la fin de la thèse avec les soirées de travail très tardives et les weekends sans interruption ; d'avoir ri et chanté avec moi. Son amitié m'a beaucoup encouragé. Merci Huong et Chung, mes amis vietnamiens du laboratoire ; avec eux les discussions et les problèmes devenaient beaucoup plus faciles et compréhensibles. Merci Willem, Irina, Pepe, Seonyong, Benjamin, Marcos, Tibor, etc... ceux qui sont encore là ou déjà partis, de m'avoir donné un environnement de travail international très amical et chaleureux. J'ai beaucoup aimé les nombreux échanges scientifiques, techniques, culturels, les pauses café ou les sorties que nous avons eues ensemble. Leurs souvenirs sont gravés dans mon cœur.

Enfin, un grand merci bien particulier à ma famille dont les encouragements et l'affection m'ont donné l'impression que je n'avais jamais quitté la maison et m'ont permis de surmonter les périodes difficiles.

RÉSUMÉ

Les matériaux nanocomposites de type métal-verre sont intéressants en raison de leurs propriétés optiques particulières. La technique de fabrication utilisant les faisceaux d'ions est un outil prometteur pour les nanocomposites. L'objectif de cette thèse était d'étudier d'un point de vue fondamental le comportement sous irradiation de nanoparticules (NPs) d'or enfouies dans une matrice de silice amorphe. Ma contribution réside dans l'interprétation par modélisation et simulation numérique des résultats expérimentaux obtenus auparavant par des chercheurs du Laboratoire des Solides Irradiés. Dans le premier type d'expériences, le système a été irradié par des ions d'or de 4 MeV alors que dans le second type l'irradiation est effectuée avec des ions de krypton de 74 MeV.

Dans la première partie, la simulation par Monte Carlo cinétique (KMC) sur réseau rigide a été choisie et développée spécifiquement pour étudier le comportement de NPs sous irradiation à différentes températures. Les simulations ont permis de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux à toute température. Nous avons retrouvé en particulier le mûrissement d'Ostwald qui se produit à haute température ($T > 900$ K) et la dissolution des NPs qui se produit à basse température ($T < 600$ K). Un régime de transition est observé entre 600 K et 900 K. La simulation par KMC a permis de mettre en évidence et d'expliquer un effet de taille sur la dissolution de NPs sous irradiation. Elle a également révélé que les modèles balistiques unidirectionnels pouvaient rendre compte de la loi de dissolution. Sur la base de l'approche théorique de Frost et Russel, nous avons alors construit avec succès un modèle analytique unidirectionnel capable de décrire la loi de dissolution.

Dans la deuxième partie, le système évolue dans le régime de dépôt d'énergie électronique. Selon la taille de la NP, l'irradiation la vaporise (diamètre < 10 nm), la transforme en nanobâtonnet (10-30 nm), en NP à facettes (30-60 nm) ou la déforme légèrement (> 60 nm) selon l'axe de l'ion incident. Nous avons imaginé un scénario du mécanisme de la déformation qui repose sur la dilatation thermique de la NP métallique fondue dans la région de la trace de l'ion incident. Sa mise en œuvre, grâce à une nouvelle technique de simulation développée spécialement, a permis d'affiner certains éléments du scénario et d'améliorer la compréhension globale du processus. L'accord qualitatif entre les données expérimentales et les résultats obtenus par simulation valide le mécanisme proposé.

Mots-clés : nanocomposite, irradiation, simulation numérique, dissolution, mise en forme

ABSTRACT

Metal-glass nanocomposites are interesting owing to their particular optical-properties. Ion irradiation can be used as a tool to fabricate nanocomposites. The aim of this thesis was to study, from a fundamental point of view, the behavior of gold nanoparticles (NPs) embedded in an amorphous silica matrix under irradiation. My contribution consists in the interpretation, by modeling and numerical simulation, of experimental results previously obtained by researchers of the Laboratoire des Solides Irradiés. In a first type of experiments, the system was irradiated with 4 MeV gold ions while in a second type the irradiation was performed by using 74 MeV krypton ions.

For the study of the first type of experiments, the simulation by kinetic Monte Carlo (KMC) on rigid lattice was chosen and developed specifically to study the behavior of NPs irradiated at different temperatures. The simulation allows us to reproduce qualitatively the experimental results at any temperature. We found that the system evolves within a direct coarsening regime at high temperature ($T > 900$ K) whereas at low temperatures ($T < 600$ K) it becomes resistant to coarsening and the NPs dissolve. A transition regime is observed between 600 K and 900 K. The KMC simulation highlights and explains an effect of the size of the NPs on their dissolution under irradiation. It also demonstrated that unidirectional ballistic models could account for the law of dissolution. A model based on the theoretical approach of Frost and Russel including a size-dependent recoil generation rate fully describes the dissolution for any NP size.

In the second type, the system evolves in the electronic energy deposition regime. Depending on their size, the NP can be vaporized (diameter < 10 nm), transformed into nanorod (10-30 nm) or faceted NP (30-60 nm) or slightly deformed (> 60 nm) by the incident ions. We imagined a scenario for the mechanism of deformation which is based on the thermal expansion of the melted NP into the track produced by the incident ion in the matrix. Its implementation using a new simulation technique helped to refine certain elements of the scenario and to improve the overall understanding of the process. The qualitative agreement between the experimental data and the results obtained by the simulation validate the proposed mechanism.

Keywords: nanocomposite, irradiation, numerical simulation, dissolution, deformation

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- AFM : Microscope à force atomique - *Atomic Force Microscopy*
- KMC : Monte Carlo cinétique - *Kinetic Monte Carlo*
- MD : Dynamique moléculaire - *Molecular Dynamics*
- NP : NanoParticule
- ODS : Renforcé par dispersion d'oxydes nanométriques - *Oxide dispersion strengthened*
- SHI : Ion(s) lourd(s) rapide(s) - *Swift heavy ion(s)*
- STM : Microscope à effet tunnel - *Scanning Tunneling Microscope*
- TEM : Microscopie électronique en transmission - *Transmission Electron Microscopy*

TABLE DES MATIÈRES

I.	Introduction générale	1
II.	Irradiation aux ions lourds	5
II.A.	Interaction ion-matériau	6
II.A.1.	Collisions élastiques.....	6
II.A.2.	Collisions inélastiques.....	7
II.A.3.	Pouvoir d'arrêt	9
II.B.	Comportement des nanostructures enfouies sous irradiation dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire	12
II.B.1.	Techniques de fabrication par faisceaux d'ions	12
II.B.2.	Les <i>driven systems</i>	18
II.B.3.	Coefficient de diffusion sous irradiation.....	19
II.B.4.	Évolution cinétique des NPs sous irradiation de 4 MeV.....	21
II.B.5.	Dissolution des NPs sous irradiation de 4 MeV.....	24
II.C.	Sculpture de nano-objets enfouies par faisceau d'ions dans le régime de dépôt d'énergie électronique.....	27
II.C.1.	Histoire de la mise en forme de NPs.....	27
II.C.2.	Résultats expérimentaux de la mise en forme de NPs	29
II.C.3.	Vers une description phénoménologique de la mise en forme	34
III.	Méthodes	41
III.A.	Simulation par Monte Carlo Cinétique	42
III.A.1.	Méthode de Monte Carlo : principe général	42
III.A.2.	Méthode de Monte Carlo Metropolis	43
III.A.3.	Méthode de Monte Carlo cinétique.....	44
III.A.4.	Modèle pour étudier Au-SiO ₂ sous irradiation	47
III.B.	Simulation par Dynamique Moléculaire	52
III.B.1.	Principe général.....	52
III.B.2.	Énergie potentielle d'interaction	52
III.B.3.	Étude de la dilatation de l'or	55
III.C.	Théorie analytique de Frost-Russell.....	56
IV.	Mûrissements D'ostwald direct et inverse	61

IV.A.	Analyse et validation du modèle de simulation	61
IV.A.1.	Rôle de l'échange de matière	61
IV.A.2.	Influence de la cohésion.....	64
IV.A.3.	Rôle de la force d'irradiation	66
IV.B.	Caractérisation de l'évolution des NPs sous irradiation	68
IV.B.1.	Évolution de la taille des NPs	68
IV.B.2.	Évolution de la densité des NPs.....	70
IV.B.3.	Évolution de la distribution de tailles	71
IV.C.	Discussion	72
IV.C.1.	Comparaison avec les modèles unidirectionnels	74
IV.C.2.	Comparaison avec les modèles de <i>Full account of forced mixing</i>	77
IV.D.	Conclusions.....	79
V.	Dissolution sous irradiation.....	81
V.A.	Simulations par Monte Carlo Cinétique.....	81
V.B.	Modèles théoriques	89
V.C.	Conclusions.....	97
VI.	Modèle avec retours balistiques.....	101
VI.A.	Développement du modèle.....	101
VI.B.	Application du modèle	105
VI.C.	Conclusions.....	108
VII.	Mise en forme par irradiation.....	111
VII.A.	Mécanisme le plus probable de la mise en forme	111
VII.A.1.	Influence de la matrice sur la mise en forme	112
VII.A.2.	Rôle de la NP dans sa mise en forme.....	115
VII.A.3.	Mécanismes proposés pour la mise en forme	116
VII.B.	Simulation de la mise en forme	121
VII.C.	Analyse des résultats de la pointe thermique 3D	124
VII.D.	Résultats des simulations de la dilatation par MD.....	129
VII.E.	Développement de la simulation de la mise en forme	131
VII.F.	Résultats de la simulation de la mise en forme	132
VII.F.1.	Mise en forme d'une NP de 16 nm	132
VII.F.2.	Mise en forme de NPs de différentes tailles	135
VII.G.	Conclusions.....	137
VIII.	Conclusions et Perspectives.....	139
	Bibliographie.....	143

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

À partir des années 1980, le développement des nanosciences [Dre86] a permis l'observation et la manipulation d'objets de taille nanométrique. Cela a ouvert la voie à une révolution technologique majeure. La fabrication, le contrôle et la compréhension des fonctionnalités des nano-objets est au cœur de la science du 21^e siècle. L'objectif des nanosciences est de rechercher de nouvelles propriétés de la matière tout en réduisant les dimensions des dispositifs.

Parmi les différents nanomatériaux existants, nous nous intéressons aux nanocomposites, c'est-à-dire aux systèmes solides composés de plusieurs constituants dont l'un a au moins une dimension nanométrique. Un exemple représentatif en est donné par une couche mince contenant des nanoparticules (NPs). Mon travail s'est orienté vers les matériaux nanocomposites du type métal-silice, dont les propriétés sont conditionnées par la taille, la forme, la concentration, la distribution spatiale et l'environnement chimique des NPs enfouies. Ce type de nanocomposites est intéressant en raison de ses propriétés optiques particulières : plasmons, optique non linéaire, etc.

Aujourd'hui, il existe de nombreuses techniques permettant de fabriquer des nanocomposites [Aja03] en utilisant différentes approches soit du type *bottom-up* – citons la croissance des nanotubes de carbone par *Chemical Vapor Deposition*, ou la chimie colloïdale – soit du type *top-down* – comme la lithographie qui inclut la photolithographie et l'électrolithographie pour l'électronique. Je me suis plus particulièrement intéressé aux techniques utilisant les faisceaux d'ions.

L'objectif de cette thèse était d'étudier d'un point de vue fondamental le comportement sous irradiation de NPs métalliques enfouies dans une matrice de silice. Ma contribution réside dans l'interprétation par modélisation et simulation numérique des résultats expérimentaux obtenus auparavant par des chercheurs du Laboratoire des

I. Introduction générale

Solides Irradiés. En effet, l'interprétation des résultats expérimentaux de systèmes complexes, dont on ne maîtrise pas tous les paramètres, peut être complétée par une description détaillée des structures, des phénomènes et des mécanismes à l'échelle microscopique grâce à la simulation numérique.

Le système expérimental est un nanocomposite constitué de NPs d'or enfouies dans une matrice de silice amorphe. Dans le premier type d'expériences, notre système a été irradié par des ions d'or de 4 MeV alors que dans le second type l'irradiation est effectuée avec des ions de krypton de 74 MeV.

Dans les expériences d'irradiation aux ions d'or de 4 MeV, les NPs d'or évoluent dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire tandis que la silice évolue dans les deux régimes de dépôt d'énergie, nucléaire et électronique. L'irradiation crée des cascades de déplacements balistiques dans les NPs d'or et des défauts dans la silice. Ces effets d'irradiation amènent le système dans un état hors d'équilibre en favorisant la mise en solution des atomes d'or dans la matrice, c'est-à-dire la dissolution des NPs. Au contraire, les effets thermiques ramènent le système dans une configuration d'équilibre stable. Ils éliminent une partie des défauts créés par l'irradiation et facilitent la diffusion des atomes de soluté, ce qui conduit à la nucléation et à la croissance de précipités.

Il n'existe pas de modèle théorique capable de décrire l'évolution cinétique de ce nanocomposite sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV, à toute température. J'ai alors choisi la simulation par Monte Carlo cinétique (KMC) parce que c'est l'approche la mieux adaptée à l'étude aux temps longs des nanostructures hors équilibre. Le code de KMC utilisé a été développé spécifiquement pour cette étude et cela a nécessité la construction d'un modèle basé sur la compétition entre les effets balistiques et les effets thermiques.

Les simulations de KMC ont permis de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux à toute température. On retrouve en particulier le mûrissement d'Ostwald qui se produit à haute température ($T > 900$ K) et la dissolution des NPs qui est observée à basse température ($T < 600$ K). Cette première étude a ainsi validé le modèle développé pour le KMC. Les simulations suivantes ont donc pu être réalisées en toute confiance et jouer leur rôle prédictif.

Nous avons alors étudié de façon détaillée la dissolution sous irradiation de NPs

de différentes tailles. En calculant des grandeurs inaccessibles expérimentalement, la simulation par KMC a permis de mettre en évidence et d'expliquer un effet de taille sur la loi de dissolution. Elle a également révélé que les modèles balistiques unidirectionnels pouvaient rendre compte de la loi de dissolution. Sur la base de l'approche théorique de Frost et Russel [Fro81], j'ai alors construit avec succès un modèle analytique unidirectionnel capable de décrire la loi de dissolution. Finalement, les trois approches complémentaires que sont l'expérience, la théorie et la simulation ont conduit à une analyse complète du comportement du nanocomposite sous irradiation à température ambiante.

La deuxième partie de mon sujet de thèse était de mieux comprendre le processus de la mise en forme de NPs d'or initialement sphériques, cette fois irradiées aux ions de krypton de 74 MeV. Dans ces conditions, le système évolue dans le régime de dépôt d'énergie électronique. Selon la taille de la NP, l'irradiation la vaporise (diamètre < 10 nm), la transforme en nanobâtonnet (10-30 nm), en NP à facettes (30-80 nm) ou la déforme légèrement (>80 nm) selon l'axe de l'ion incident. Le mécanisme conduisant à ces déformations n'est pas complètement élucidé malgré les efforts réalisés ces dernières années.

Le premier objectif de ce travail a donc été de trouver parmi les mécanismes proposés celui qui pouvait être plausible. Mon étude de l'ensemble des résultats existants, notamment ceux de la pointe thermique 3D [Riz12], et mon analyse des paramètres clés m'ont permis d'imaginer un scénario du mécanisme de déformation des NPs. Sa mise en œuvre grâce à une nouvelle technique de simulation, développée spécialement, a permis d'affiner certains éléments du scénario et d'améliorer la compréhension globale du processus.

Ce mémoire comporte huit chapitres. Les chapitres II et III constituent des rappels de notions et de résultats déjà connus, tandis que les chapitres IV à VII présentent les résultats originaux que nous avons obtenus. Le chapitre VIII donne les conclusions et les perspectives de ce travail.

Dans le chapitre II, nous introduisons les concepts de l'interaction de particules chargées avec les atomes de la matière, puis nous décrivons l'état de l'art des études d'irradiation aux ions lourds des nanocomposites. Nous détaillons particulièrement les résultats expérimentaux qui ont servi de références au cours de cette étude. Le chapitre

I. Introduction générale

III est consacré aux méthodes utilisées. On y présente d'abord la technique du KMC ainsi que le modèle sur lequel elle repose, puis la simulation par dynamique moléculaire (MD). Ce chapitre est complété par la description du modèle de dissolution sous irradiation de Frost et Russell [Fro81].

Dans les chapitres IV et V, nous présentons les résultats des irradiations aux ions d'or de 4 MeV. Le chapitre IV traite du comportement observé à différentes températures tandis que le chapitre V est dédié à la dissolution de NPs à la température ambiante. Un modèle analytique bidirectionnel décrivant la dissolution de NPs sous irradiation est développé dans le chapitre VI. Nous traitons, dans le chapitre VII, le mécanisme de la mise en forme de NPs sous irradiation aux ions lourds dans le régime de dépôt d'énergie électronique.

II. IRRADIATION AUX IONS LOURDS

L'utilisation de l'irradiation aux ions lourds comme outil de recherche est en quelque sorte emblématique de la méthodologie de travail de la physique entière. En effet, l'histoire de la physique est parsemée d'exemples d'évolutions que l'on peut décrire de la façon suivante. D'abord un nouveau phénomène physique est découvert. Suit alors une mobilisation intense de la communauté scientifique, dans le but de comprendre le nouveau phénomène. Quand ces études arrivent à maturité et se cristallisent dans une compréhension exhaustive du phénomène, celui-ci peut ensuite devenir lui-même un outil de recherche pour étudier d'autres phénomènes physiques dont l'extension peut transcender largement le domaine initial. L'utilisation que l'on fait de nos jours de l'irradiation aux ions lourds au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ion Lourds) ou aux électrons au LSI (Laboratoire des Solides Irradiés), illustre parfaitement une telle évolution. Elle a commencé par la découverte de l'ionisation de la matière par des particules chargées. Ce sont leurs effets sur des plaques ou émulsions photographiques qui ont permis de découvrir ces rayonnements ionisants ainsi que leurs sources naturelles, par exemple, dans les cas du rayonnement cosmique et de la radioactivité. Aujourd'hui, on ne se contente plus de ces sources naturelles et ces particules sont produites artificiellement et de façon mieux maîtrisée dans le but de les utiliser comme outil de recherche ou d'en tirer profit dans une application. Comme exemples de domaines d'application de l'irradiation on peut citer la microélectronique (implantation d'ions) ou la médecine (traitement des cancers).

En particulier, l'irradiation aux ions lourds peut être utilisée pour contrôler les propriétés des matériaux, par exemple des structures de taille nanométrique qui ont de nombreuses applications. Parmi les nanomatériaux existants, les nanocomposites constitués de nanoparticules enfouies dans une matrice hôte de silice [Pav06] ont des propriétés optiques et électroniques intéressantes [Pav00, Khr01, Cat09]. En raison de

II. Irradiation aux ions lourds

L'importance de ce type de matériaux, je vais décrire dans ce chapitre l'état de l'art de leur irradiation par des ions lourds.

II.A. Interaction ion-matériau

La charge d'un ion pénétrant dans une cible atteint rapidement une valeur d'équilibre Z^* après quelques distances interatomiques à partir de la surface du matériau. Le nombre d'électrons arrachés à l'ion dépend de sa vitesse initiale v [Nor63].

$$Z^* = Z \left(1 - \exp \left(- \frac{v}{v_0 Z^{2/3}} \right) \right) \quad (\text{II.1})$$

où Z est le numéro atomique de l'ion, $v_0 Z^{2/3}$ est la vitesse des électrons orbitaux au sens de Bohr ($v_0 = c/137$). On observe deux cas extrêmes. 1) Quand l'ion est à basse énergie, $v \ll v_0$, il ne perd pas d'électrons. L'interaction entre l'ion et le matériau est purement élastique et appelé collision élastique. 2) Quand l'ion est à haute énergie, $v \gg v_0$, il perd tous ses électrons. L'interaction entre l'ion et le matériau est purement inélastique et appelé collision inélastique. Lorsque l'ion a une énergie intermédiaire, $v \sim v_0$, l'interaction contient les deux collisions, élastique et inélastique. Le processus dépend donc de l'énergie ou de la vitesse de l'ion et de sa charge.

Décrivons à présent les collisions élastiques et inélastiques, et leur rôle dans notre étude.

II.A.1. Collisions élastiques

Les collisions élastiques entre un ion et un matériau sont caractérisées par la conservation à la fois de l'énergie cinétique totale et de la quantité de mouvement du système. Elles sont dominantes dans le régime de basse énergie de l'ion, $v \ll v_0$.

L'ion se déplace à travers l'échantillon et subit des collisions avec des atomes de la cible qui le dévient de sa direction initiale. Ces collisions sont traitées comme des chocs élastiques entre deux masses ponctuelles qui peuvent être décrits par les lois de la mécanique classique. Elles sont également appelées collisions nucléaires. En réalité, l'ion incident et les atomes de la cible sont des particules chargées. Ils

interagissent à travers le potentiel coulombien correspondant à la répulsion des deux noyaux à laquelle se superpose l'effet d'écran des électrons. Si la distance d'approche des deux noyaux est faible par rapport au rayon d'écran de Bohr, $r \ll a$, la répulsion coulombienne des noyaux domine l'interaction. Si au contraire $r \gg a$, l'atome de la cible est ressenti par l'ion comme un atome neutre, et l'interaction est celle se produisant entre deux sphères dures. Dans le cas intermédiaire, $r \sim a$, le traitement de la collision est plus complexe, il faut alors prendre en compte l'effet d'écran.

En subissant un choc élastique, l'ion incident d'énergie initiale E transfère une énergie T à l'atome dans la cible et perd une énergie dE , appelée perte d'énergie nucléaire. Si T est inférieure à une énergie seuil de déplacement T_d , l'atome quitte sa position d'équilibre mais ne peut pas sortir d'un volume appelé volume de recombinaison, et revient à sa position initiale en dissipant son énergie par vibration thermique. Si au contraire $T > T_d$, cette énergie est suffisante pour déplacer l'atome en position interstitielle et laisser une lacune sur le réseau (paire de Frenkel). Cette énergie de déplacement est de l'ordre de 43 eV pour l'or par exemple [Nas06], mais elle dépend fortement de la direction d'éjection de l'atome [Nas96]. Si l'énergie de l'atome éjecté de son site est suffisante, $T > 2T_d$, celui-ci peut en éjecter un second et ainsi de suite. Il se produit alors des déplacements successifs qui donnent lieu à une cascade de déplacements. La forme et l'étendue d'une telle cascade [Ant15] dépendent à la fois les paramètres d'irradiation et des propriétés physico-chimiques des atomes de la cible.

II.A.2. Collisions inélastiques

Si pendant l'interaction entre l'ion et l'atome de la cible, l'énergie cinétique du système n'est pas conservée, le processus est inélastique. Cela est dominant dans le régime de haute énergie de l'ion, $v \gg v_0$.

Dans ce cas, les interactions ne peuvent pas être décrites par de simples collisions entre deux masses ponctuelles, car l'ion incident interagit également avec des électrons qui sont liés au noyau de l'atome de la cible. On parle alors de collisions inélastiques ou de collisions électroniques. Un électron entrant en collision avec l'ion incident reçoit de l'énergie de celui-ci, ce qui lui permet de changer de niveau énergétique ou de quitter son noyau. L'énergie ainsi perdue par l'ion au cours de ces collisions inélastiques, partagée donc entre l'excitation et l'ionisation des atomes de la cible,

II. Irradiation aux ions lourds

s'appelle la perte d'énergie électronique.

Les électrons éjectés lors des collisions inélastiques vont céder leur énergie au matériau. Si cette énergie vaut quelques KeV/amu, ces électrons vont exciter ou ioniser les atomes en créant des électrons secondaires d'ionisation. Ces excitations électroniques sont des processus individuels, la probabilité de déplacement un atome des électrons est donc faible. Si l'énergie des électrons est plus élevée qu'une valeur seuil (quelques MeV/amu), le processus d'excitation devient collectif et permet de créer une trace. Il existe deux modèles pour décrire ce qui se passe dans les matériaux dans le régime de dépôt d'énergie électronique : 1) le modèle de l'explosion Coulombienne et 2) le modèle de la pointe thermique.

Le modèle de l'explosion coulombienne a été introduit par Fleischer et coll. en 1965 [Fle65]. Son mécanisme repose sur la force de répulsion coulombienne entre les particules qui ont la même charge électrique. Cette force peut casser les liaisons entre les atomes dans le solide. Lorsque l'ion incident traverse la cible, il crée un état chargé d'atomes ionisés autour de sa trajectoire. Cela conduit à des forces de répulsion entre les atomes ionisés. Il en résulte la création d'une trace qui est une région cylindrique endommagée. Le paramètre clé du modèle est la durée de vie de cette zone chargée. Il est lié à l'énergie acquise par chaque ion. Dans les isolants, cette énergie est de l'ordre de 10 eV et est suffisante pour créer une trace [Sei80]. Dans un métal, la durée de vie de la zone chargée est limitée par le temps de réponse, τ_e , du système d'électrons perturbés. Ce temps τ_e , qui est relié à la pulsation plasma du gaz d'électrons ω_p ($\sim 10^{16}$ s), est très petit devant la période de vibration des phonons ($\sim 10^{-13}$ s [Sei56]). Selon Klaumünzer, les atomes présents à l'intérieur du cylindre reçoivent une impulsion radiale instantanée qui correspondrait à une très faible énergie de l'ordre de 0.1 eV [Kla86]. Cela ne serait alors pas suffisant pour créer une trace, ce qui semblerait avoir été confirmé par spectroscopie d'électrons d'Auger [Sch92, Sch03, Sch04, Xia96, Xia97]. Au contraire, selon Lesueur et coll. l'énergie nécessaire pour obtenir une telle modification structurale serait beaucoup plus faible dans un processus collectif que l'énergie seuil de déplacement (25 eV) associée au transfert d'énergie individuel direct [Dun92, Les93, Dam96]. Ce qui rendrait alors possible la création de la trace dans le métal.

Le modèle de la pointe thermique [Tou93a, Tou93b, Duf93, Sze95] repose sur la division de la cible en deux sous-systèmes : le système électronique (noté e) et le système atomique (noté a). Le modèle considère que l'énergie de l'ion incident est déposée sur le sous-système électronique qui devient chaud en 10^{-15} s. De l'énergie est ensuite transférée aux noyaux froids à travers l'interaction électron-phonon. Un équilibre thermique s'établit après environ 10^{-13} s. Dans ce modèle, l'évolution des températures des sous-systèmes électronique et atomique est obtenue par résolution numérique des deux équations différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A_e(r, t) \\ C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} &= \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a) \end{aligned} \quad (\text{II.2})$$

où, C est la chaleur spécifique, K est la conductivité thermique, $A_e(r, t)$ est l'énergie apportée par les ions incidents sur les électrons, g est la constante du coulage électron-phonon, T est la température, t est le temps, et r est la position dans l'espace.

Dans cette approche de la pointe thermique, la trace de l'ion est définie comme une zone cylindrique dont la température est supérieure à la température de fusion du matériau. Ce modèle permet une comparaison directe entre les prédictions théoriques et les observations expérimentales. Ceci est probablement la raison principale pour laquelle l'approche de l'explosion coulombienne a été moins utilisée que l'approche de la pointe thermique.

Les rôles de l'explosion coulombienne et de la pointe thermique dans le processus expérimental n'ont jamais été totalement identifiés. Cependant, on a récemment montré que les deux processus peuvent se produire successivement pour certaines gammes d'énergie de l'ion incident [Bri02].

II.A.3. Pouvoir d'arrêt

Le ralentissement de l'ion incident à travers la matière est dû à la dissipation de son énergie. Cette perte d'énergie est définie comme l'énergie moyenne transmise de l'ion aux atomes de la cible à l'intérieur d'une couche d'épaisseur dx . Cette valeur est pondérée par la probabilité d'interaction $dP = N dx d\sigma$, où N est le nombre d'atomes par unité de volume du matériau, et $d\sigma$ la section efficace des collisions atomiques. Le

II. Irradiation aux ions lourds

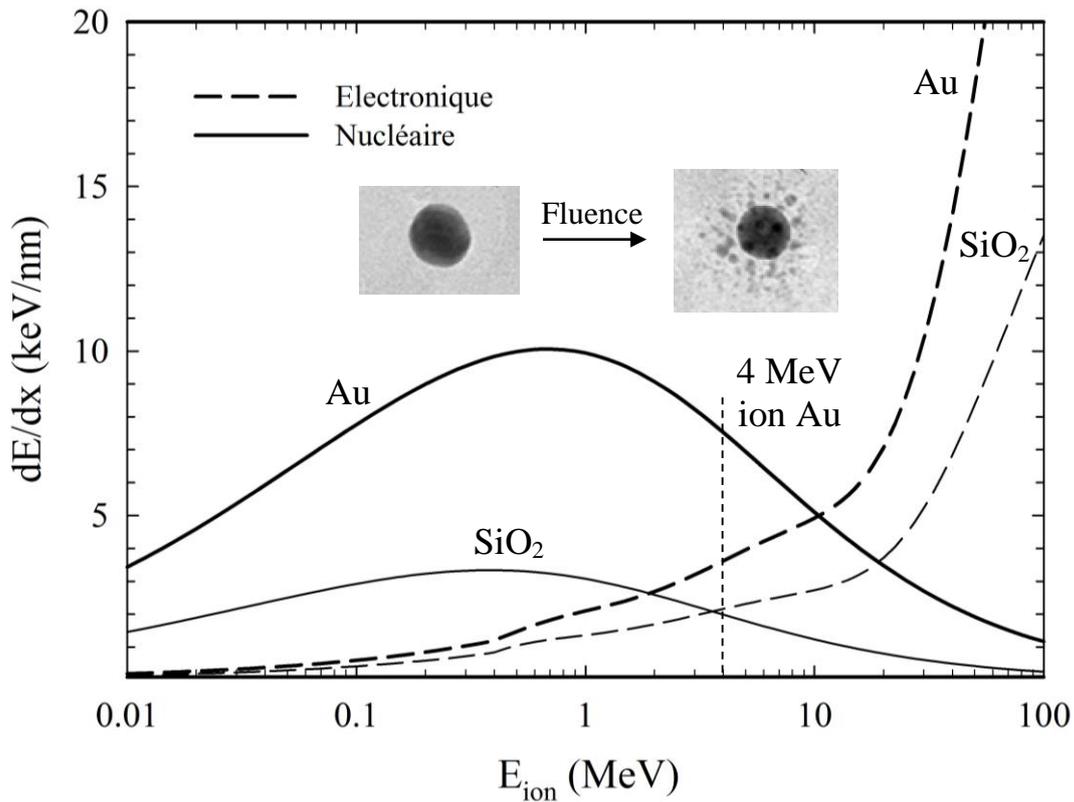


Figure II.1 : Évolution des pouvoirs d'arrêt nucléaires (lignes continues) et électroniques (lignes en tirets) de l'or (lignes épaisses) et de la silice (lignes fines) en fonction de l'énergie de l'ion d'or incident. La ligne verticale en tirets indique les valeurs des pouvoirs d'arrêt pour un ion d'or de 4 MeV.

pouvoir d'arrêt du système irradié est défini comme la perte d'énergie de l'ion par unité de longueur, $S = dE/dx$. En outre, comme la durée de vie d'une excitation électronique est plus courte que le temps de relaxation des noyaux, les deux processus, nucléaire et électronique, peuvent être considérés comme indépendants (approximation de Born-Oppenheimer). Le pouvoir d'arrêt de la cible sur l'ion incident peut s'écrire comme la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique :

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad \text{ou} \quad S = S_n + S_e \quad (\text{II.3})$$

Le pouvoir d'arrêt d'un matériau sur un ion incident peut être estimé en utilisant le programme « *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* » (SRIM) [Sto13]. Considérons à présent l'évolution du pouvoir d'arrêt calculé par SRIM en fonction de l'énergie de l'ion incident, dans deux cas qui nous intéressent particulièrement. Il s'agit

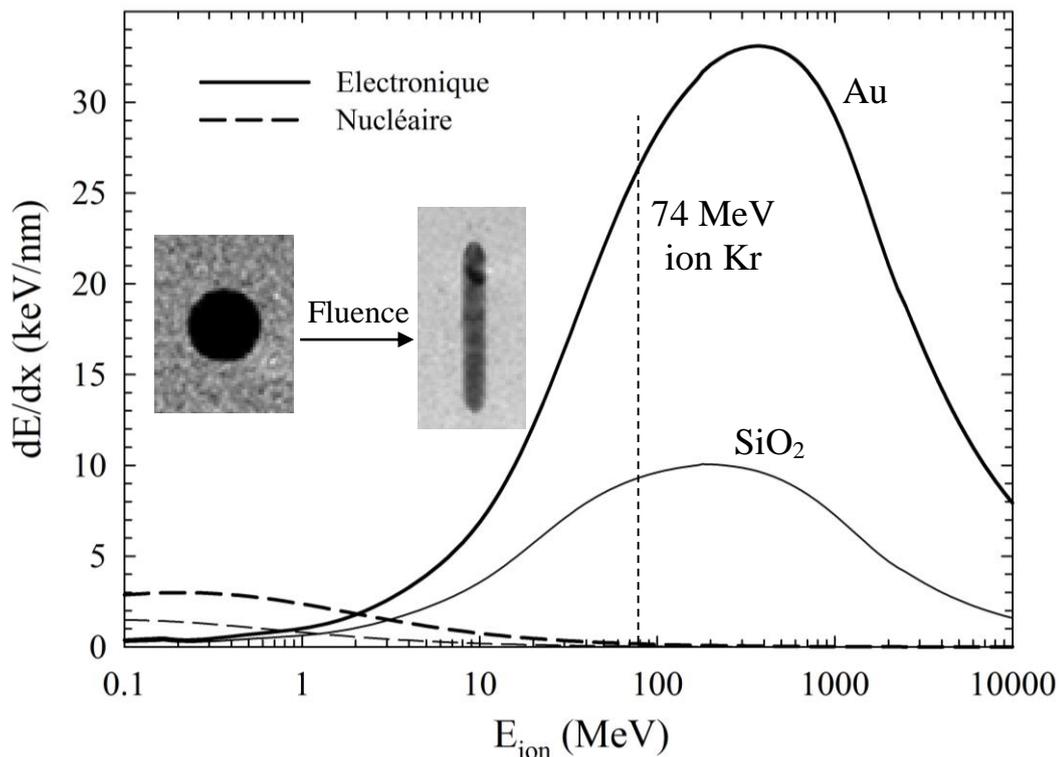


Figure II.2 : Évolution des pouvoirs d'arrêt nucléaires (lignes en tiretés) et électroniques (lignes continues) de l'or (lignes épaisses) et de la silice (lignes fines) en fonction de l'énergie de l'ion de krypton incident. La ligne verticale en tiretés indique les valeurs des pouvoirs d'arrêt pour un ion de krypton de 74 MeV.

de l'irradiation aux ions lourds du nanocomposite contenant une couche de NPs d'or enfouies dans une matrice de silice hôte.

Le cas du **nanocomposite Au-SiO₂ irradié par des ions d'or de 4 MeV** est présenté sur la figure II.1. On constate que dans l'or la perte d'énergie de l'ion se produit principalement dans le régime nucléaire ($S_n > S_e$), alors que dans la silice elle est autant d'origine nucléaire qu'électronique ($S_n \approx S_e$). Par conséquent, on utilise ce type d'ions avec cette valeur de l'énergie pour créer des cascades de déplacements balistiques des atomes d'or et des défauts ponctuels dans la silice. Après irradiation, par exemple à 300 K, on obtient la dissolution de la NP initiale et un halo de satellites autour d'elle. Le comportement de ce système sera décrit de façon détaillée dans le § II.B.

Le cas du **nanocomposite Au-SiO₂ irradié par des ions de krypton de 74 MeV** est présenté sur la figure II.2. Dans ce cas, la perte d'énergie de l'ion est

II. Irradiation aux ions lourds

purement électronique aussi bien dans l'or que dans la silice ($S_e \gg S_n$). On utilise ce type d'ions avec cette valeur de l'énergie pour créer des traces dans le matériau. Après irradiation d'un nanocomposite Au-SiO₂ composé de NPs d'or d'une taille initiale de 20 nm, on obtient la déformation des NPs sous forme de bâtonnets. Le comportement de ce système sera décrit de façon détaillée dans le § II.C.

II.B. Comportement des nanostructures enfouies sous irradiation dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire

II.B.1. Techniques de fabrication par faisceaux d'ions

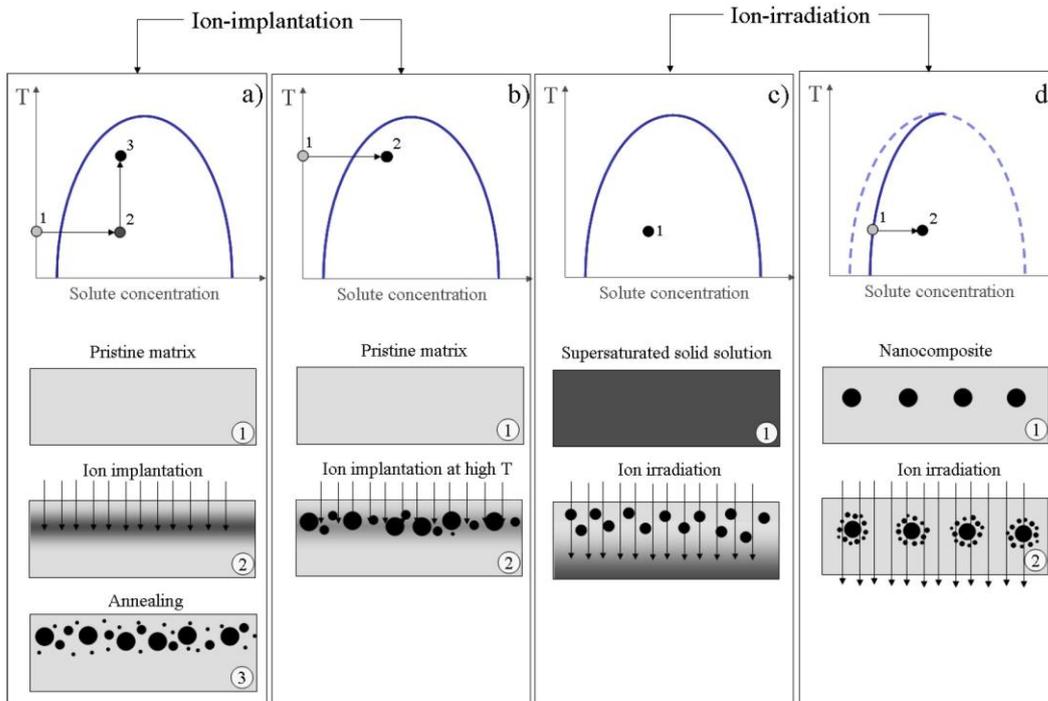


Figure II.3 : Les deux principales stratégies pour fabriquer des nanocomposites en utilisant un faisceau d'ions : a-b) l'implantation ionique et c-d) le mélange ionique.

Un nanocomposite est un système solide constitué de plusieurs matériaux dont l'un a au moins une dimension nanométrique, par exemple une couche mince contenant des NPs. Ses propriétés sont liées à celles des NPs intégrées et dépendent de leurs tailles, de leurs formes, de leur concentration, de leur distribution spatiale et de l'environnement chimique. Aujourd'hui, il existe de nombreuses techniques permettant de fabriquer des nanocomposites en utilisant différentes approches soit *bottom-up*

(citons la croissance des nanotubes de carbone par *Chemical Vapor Deposition*, ou la chimie colloïdale) ou du type *top-down* (comme la lithogravure qui inclut la photolithographie et l'électrolithographie pour l'électronique) [Aja03]. Je ne m'intéresserai qu'aux techniques utilisant les faisceaux d'ions car ce sont celles qui ont été utilisées au cours des expériences de référence de mon travail.

Les techniques de fabrication par faisceaux d'ions peuvent être divisées en deux stratégies principales représentées schématiquement sur la figure II.3.

La première stratégie consiste à utiliser le faisceau d'ions pour introduire une espèce chimique étrangère dans une matrice hôte dans une région proche de la surface de l'échantillon, figure II.3a-b. Ceci est le domaine de l'implantation ionique. La concentration de soluté dans la matrice, qui est initialement nulle (point 1), augmente jusqu'à une valeur supérieure à la limite de solubilité (1→2). Selon la mobilité du soluté, le processus d'implantation ionique peut être divisé en deux sous-catégories. 1) Si l'implantation est effectuée à une température suffisamment basse de sorte que la mobilité du soluté est faible ou négligeable, un traitement thermique ultérieur est nécessaire pour induire la précipitation des NPs (2→3 de la Fig. II.3a). 2) Si l'implantation est effectuée à une température suffisamment élevée à laquelle les atomes de soluté peuvent diffuser dans la matrice hôte, la précipitation des NPs se produit spontanément (point 2 de la Fig. II.3b).

Dans la seconde stratégie, appelée mélange ionique et illustrée par la figure II.3c-d, la matrice hôte contient déjà une espèce métallique qui pourra précipiter. Le faisceau d'ions n'est alors utilisé que pour aider la nucléation et la croissance de NPs en favorisant le déplacement des atomes de soluté dans la matrice. Dans ce cas, le rôle des ions incidents est de déposer leur énergie dans le matériau par des collisions élastiques et/ou inélastiques. Ils s'implantent finalement à l'intérieur du substrat mais ne participent pas directement au processus de précipitation. En fonction de la typologie initiale de l'échantillon, le processus du mélange ionique peut être divisé en deux sous-catégories. 1) L'échantillon ne contient que des atomes de soluté dispersés dans la matrice hôte, figure II.3c. 2) L'échantillon contient déjà des couches minces ou des NPs immergées dans la matrice (figure II.3d) tandis que la concentration initiale de soluté dans la matrice est négligeable.

II. Irradiation aux ions lourds

Intéressons-nous à présent à la deuxième sous-catégorie du mélange ionique illustré par la figure II.3d. La question qui se pose est de comprendre pourquoi le mélange ionique est préférable à l'implantation, je parle donc des limitations de l'implantation ionique.

Les techniques d'implantation ionique ont des limitations importantes. 1) Pour des applications pratiques, il est important que la distribution de tailles des NPs soit aussi étroite que possible, et ce n'est pas le cas avec l'implantation. En effet, la distribution est généralement trop large, par exemple de 20 à 50%. De plus, un traitement thermique à haute température est nécessaire pour supprimer les défauts introduits par le faisceau d'ions, et aussi pour tenter de contrôler la taille finale des NPs. Malheureusement, ce traitement est généralement associé à un processus de mûrissement d'Ostwald qui à son tour favorise l'élargissement de la distribution de tailles des NPs. 2) La distribution spatiale de NPs est limitée aux seuls premiers micromètres de la matrice hôte. 3) L'espacement latéral des NPs est difficile à contrôler.

Pour contourner ces limitations de l'implantation ionique, une nouvelle approche a été développée à la fin du XX^e siècle. C'est une technique de mélange ionique qui utilise des nanostructures enfouies et met à profit les déplacements balistiques des atomes se produisant au cours de l'irradiation. Considérons un système contenant deux matériaux de compositions chimiques différentes, par exemple A et B, qui sont séparés par une interface. Les déplacements balistiques permettent d'introduire dans A (respectivement B) une concentration élevée de soluté de B (respectivement A) même à de basses fluences d'irradiation de quelques 10^{16} cm⁻². Si l'un des deux sous-systèmes a une dimension inférieure à un micromètre, par exemple une couche mince ou des NPs, sous irradiation il pourra devenir la source de création d'une solution solide sursaturée. Cette solution évoluera vers la formation de NPs dont la taille, la forme, la composition et la topologie pourront être contrôlées en faisant varier l'énergie des ions incidents (régime électronique et/ou nucléaire).

Selon le protocole de préparation, trois typologies différentes d'échantillons ont été utilisées jusqu'à présent pour étudier le rôle du mélange ionique sur l'évolution des nanostructures enfouies : 1) échantillon composé de multicouches métal-verre

fabriquées par implantation ionique, 2) échantillon composé de NPs enfouies par implantation ionique et 3) échantillon composé de NPs colloïdales fabriquées chimiquement.

Dans le cas de la première typologie, les premiers résultats expérimentaux ont été obtenus pour la formation de NPs d'argent dans une matrice de silice après l'irradiation par des ions d'or de 4 MeV d'un échantillon contenant initialement des couches d'Ag-SiO₂ [Gar96]. La formation de NPs métalliques a également été rapportée pour plusieurs autres couches métalliques (Cu, Au, Pd, Pt) enfouies dans différentes matrices d'oxyde (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) [Tho97, Riz97, Tho98a, Tho98b, Piv00a, Piv00b]. Cependant, même à une grande fluence d'irradiation, la dissolution complète de la couche métallique est difficile à obtenir. Ainsi, l'échantillon irradié est souvent caractérisé par deux distributions de tailles de NPs associées d'une part aux grosses NPs (20-40 nm) et d'autre part aux petits satellites (5-10 nm). L'irradiation d'échantillons composés de multicouches n'a donc pas permis d'obtenir une distribution homogène de NPs monodisperses. Cette démarche représente probablement la première tentative où la nanotechnologie et l'irradiation ont été couplées pour explorer une approche *top-down* visant à manipuler la matière à l'échelle nanométrique.

La technique de mélange ionique a également été développée pour des systèmes de NPs enfouies qui répondent à la deuxième typologie d'échantillons. Dans ce cas, les NPs métalliques sont d'abord introduites par la technique de l'implantation ionique dans une matrice hôte qui est généralement de la silice. Sous une irradiation ultérieure, ces NPs peuvent être considérées comme une source de soluté. On observe alors deux effets : 1) la dissolution des NPs qui conduit 2) à une forte augmentation de la concentration de soluté dans la matrice et à la formation de précipités. Ainsi, il se forme un halo de satellites autour de la NP initiale. La première étude de l'évolution de tels satellites a été réalisée par Rizza et coll. [Riz01] et développée par Mazzoldi et coll. [Mat03]. Pour caractériser complètement un ensemble de NPs, il faut connaître l'évolution temporelle de la taille des NPs, leurs densités et la distribution de tailles. Malheureusement, elles sont difficilement accessibles pour ce type d'échantillons pour deux raisons principales. Tout d'abord, l'énergie transférée de l'ion incident aux atomes de la cible dépend de la profondeur à laquelle l'interaction a lieu. Ainsi, les NPs situées

II. Irradiation aux ions lourds

à différentes profondeurs reçoivent des énergies différentes. Ceci est également vrai pour les défauts ponctuels créés dans la matrice hôte dont le rôle est de servir de support à la diffusion des atomes de soluté. Deuxièmement, les effets de l'irradiation dépendent de la taille des NPs. En effet, dans le régime nucléaire, le nombre d'atomes éjectés vers la matrice augmente avec la taille de la NP [Riz07b]. Par conséquent, la maîtrise des paramètres d'irradiation (énergie et flux des ions, fluence, température) n'est pas suffisante pour aboutir à la caractérisation complète de l'évolution des NPs sous irradiation.

Un système modèle a été développé pour pallier les inconvénients mentionnés précédemment et pour servir d'échantillon lors de l'étude de l'évolution d'un ensemble de NPs irradiées. La fabrication de ce système a été introduite par Rizza et coll. [Riz07a], elle est présentée sur la figure II.4. Premièrement, comme toutes les NPs se trouvent dans le même plan, elles reçoivent la même quantité d'énergie. Les défauts induits par l'irradiation sont donc également distribués de façon homogène dans la matrice autour des NPs. Deuxièmement, puisque les NPs sont préparées par la méthode chimique, leur distribution de tailles est étroite et le nombre d'atomes éjectés est donc approximativement le même pour chaque NP. Cette approche a permis d'obtenir des résultats essentiels sur l'évolution des précipités satellites.

- L'évolution des satellites autour de la NP initiale suit deux étapes [Riz07a]. Pour une faible fluence, la NP initiale est une source infinie de soluté, ce qui permet de maintenir un niveau élevé de sursaturation dans son environnement. Ainsi, la croissance des satellites est soutenue par la dissolution de la NP originale. Dans ce premier régime, la dimension des satellites peut être supérieure à leur valeur dans l'état stationnaire. Une fois la taille de la NP originale devenue comparable à celle des satellites voisins, elle perd sa capacité à soutenir la croissance des satellites. Le second régime commence alors. Les grands satellites se dissolvent et le système évolue vers un état stationnaire.

- La dimension et la densité des précipités satellites dépendent de la taille initiale des NPs [Riz07b]. Cela explique pourquoi une large distribution initiale de tailles est préjudiciable à la maîtrise des propriétés du nanocomposite.

- Les précipités évoluent dans un régime de mûrissement d'Ostwald où l'apport en

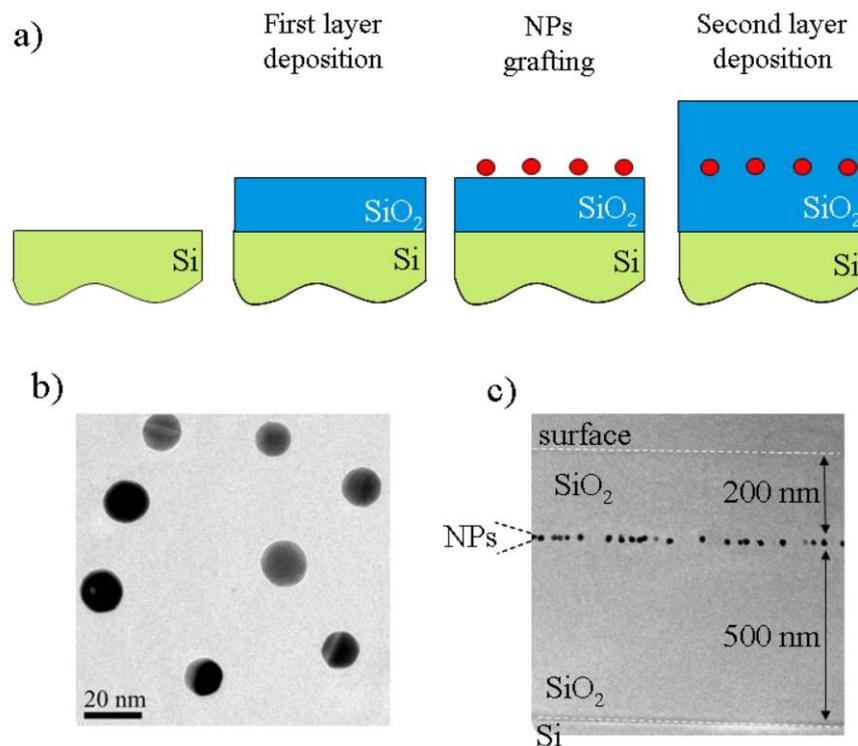


Figure II.4 : a) Schéma de fabrication d'un système modèle de NPs métalliques enfouies dans la silice. Les NPs sont d'abord synthétisés chimiquement puis prises en sandwich entre deux couches de silice. L'épaisseur de la deuxième couche définit la profondeur à laquelle les NPs sont confinées. b) et c) sont des images de coupes respectivement transversales et longitudinales obtenues par Microscopie Électronique en Transmission (TEM) du système modèle expérimental.

soluté est limité par sa diffusion [Riz07c]. Tout se passe comme dans un système ouvert dans lequel la masse n'est pas conservée.

- Les paramètres thermodynamiques, comme la concentration seuil de nucléation, la diffusivité, la tension superficielle, ont également été déterminés expérimentalement [Riz07c].

- L'évolution complète de la sursaturation a été obtenue, et l'évolution temporelle du régime de nucléation des satellites a été déterminée expérimentalement [Riz07c]. Cela permet d'avoir une méthode pour améliorer le contrôle de la monodispersité des NPs fabriquées par faisceau d'ions.

Par ailleurs, il a été récemment signalé que l'évolution de satellites autour de NPs observée au cours de l'implantation et de l'irradiation, suivait la même voie que celle

II. Irradiation aux ions lourds

trouvée dans les *driven systems* [Bel10], comme par exemple les aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxydes nanométriques (ODS) soumis à une irradiation prolongée. Dans le paragraphe suivant, je présente brièvement les *driven systems* et les théories qui s'y rapportent.

II.B.2. Les *driven systems*

Un système qui est soumis à des processus balistiques et thermiques, est défini comme un *driven system*. Comme ces deux processus se produisent parallèlement, soit en synergie, soit en compétition, le système évolue dans un diagramme de phase qui peut être différent de celui d'équilibre. Ce diagramme de phase a été nommé diagramme de phase dynamique. Dans un tel diagramme de phase, l'équilibre est appelé l'état stationnaire. Il est atteint lorsque les influences provenant des différentes perturbations sont mises en conditions stationnaires.

Historiquement, l'évolution des *driven systems* a été principalement étudiée dans le cas des matériaux évoluant dans un environnement extrême, comme les hautes températures, l'irradiation, ou une déformation plastique sévère [Bel10]. Expérimentalement, la première observation probable qui montre le rôle de l'irradiation dans la modification du diagramme de phase thermodynamique est celle de la dissolution et de la stabilisation de précipités de Ni₃Al dans un alliage Ni-Al irradié par des ions Ni de 100 keV à 550 °C [Nel72]. La taille des précipités a été réduite par l'irradiation, elle est passée de 5 nm à 2 nm de diamètre. Cela montre que la stabilisation des précipités sous irradiation est un processus hors d'équilibre dans lequel les plus petites NPs sont les plus stables. Le système évolue donc en sens inverse du processus thermodynamique de mûrissement d'Ostwald, et pour cette raison on parle de mûrissement d'Ostwald inverse.

En général, l'évolution d'un *driven system* peut être analysée en utilisant la température comme paramètre clé. Dans ce cas, on distingue deux régimes. À haute température, les effets thermiques dominent les effets balistiques. Le système évolue vers un état d'équilibre thermodynamique, c'est le **mûrissement d'Ostwald direct**. À basse température, les effets balistiques dominent les effets thermiques. Le système évolue vers un état stationnaire, c'est le **mûrissement d'Ostwald inverse**.

Les modèles théoriques qui ont été développés pour prédire l'état stationnaire

d'un *driven system*, peuvent être classés en deux catégories principales : 1) les modèles unidirectionnels [Nel72, Wil79, Bra80, Fro81, Fro82, Hei03] et 2) les modèles de *full account of forced mixing* [Mar84, Mar97, Bel07, Enr00, Enr01, Ye04, Ye06, Sch13]. Les deux types de modèles vont être discutés de façon plus détaillée dans le § IV.C.

La théorie a été largement développée pour comprendre l'évolution sous irradiation des alliages métalliques [Mar84, Mar97, Bel07, Enr99, Enr00, Enr01, Ye04, Ye06, Sch13]. Récemment, des travaux ont été menés pour les nanocomposites, par exemple le travail de Heinig et Strobel [Hei03]. D'autre part, l'évolution d'un nanocomposite a également été étudiée par Rizza et coll. en ayant recours à un système modèle (figure II.4). Cette approche a permis de déterminer le mécanisme de germination et croissance sous irradiation.

Maintenant, je vais présenter les principaux résultats expérimentaux qui ont un lien direct avec mon travail de thèse. Ils concernent l'évolution du nanocomposite Au-SiO₂ soumis à l'irradiation dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire. Nous souhaitons comprendre son comportement par la simulation, en utilisant les résultats expérimentaux comme référence. Tout d'abord, le coefficient de diffusion expérimental est une donnée d'entrée de la simulation. Ensuite, le comportement des NPs en fonction de la fluence d'irradiation sera caractérisé par la taille moyenne des NPs, leur densité et la distribution de leur taille. Finalement, pour définir la loi de dissolution des NPs, on aura besoin de données sur l'évolution avec la fluence de NPs de différentes tailles initiales. Tous ces résultats sont décrits dans les paragraphes suivants.

II.B.3. Coefficient de diffusion sous irradiation

Le premier résultat expérimental présenté dans cette partie est la dépendance à la température du coefficient de diffusion sous irradiation D^I qui est ainsi défini :

$$D^I(T) = \frac{L_{\max}^2}{t} = \frac{L_{\max}^2 \varphi}{\Phi} \quad (\text{II.4})$$

où L_{\max} représente la distance de diffusion expérimentale et t est le temps associé. La dernière grandeur est reliée à la fluence d'irradiation, Φ , et au flux d'ions, φ , par

II. Irradiation aux ions lourds

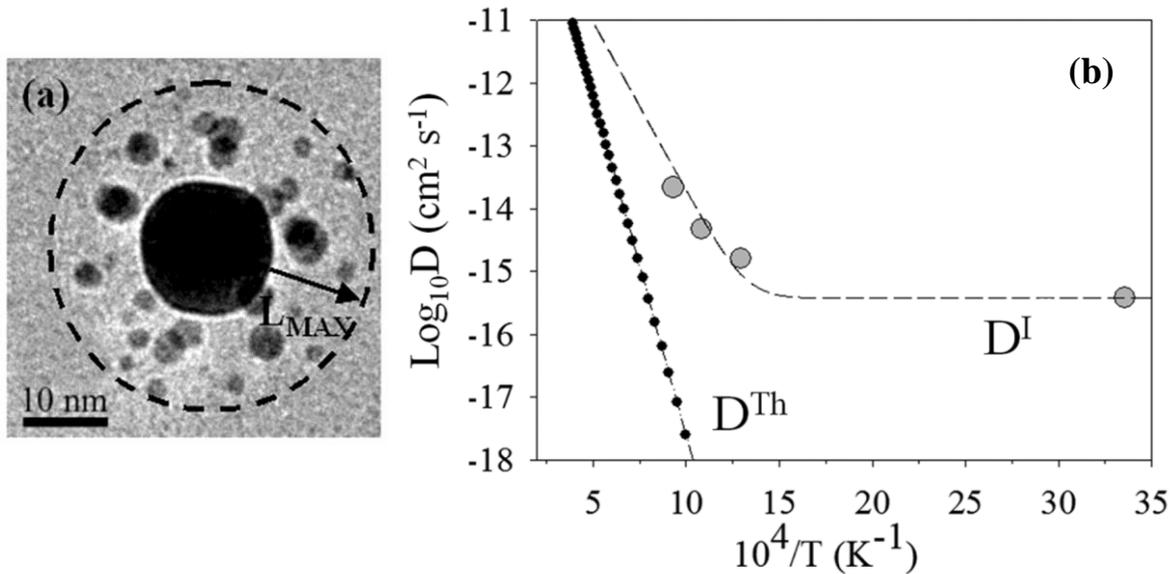


Figure II.5 : a) L_{max} , distance entre la NP originale et le satellite le plus éloigné. b) Coefficient de diffusion de l'or dans la silice dans les conditions thermodynamiques, $D^{Th}(T)$ (cercles noirs) et sous irradiation, $D^I(T)$ (cercles gris). $D^I(T)$ ajusté en utilisant l'équation II.4 (ligne en tireté).

l'expression $t = \Phi/\varphi$. En particulier, ceci est exploité dans le cas des NPs de 15 nm de diamètre enfouies dans une matrice de silice et irradiées par des ions Au^{2+} de 4 MeV. Pendant l'irradiation, un halo de précipités satellites se forme autour de la NP initiale [Riz07]. La valeur expérimentale de L_{max} , repérée sur la figure II.5a, est déterminée par la distance entre la surface de la NP initiale et le satellite visible le plus éloigné en faisant varier la fluence, c'est-à-dire le temps, jusqu'à $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. L'évolution de D^I est donnée sur la figure II.5b. Elle montre l'existence de deux régimes de diffusion. 1) Aux températures plus basses qu'une température critique d'environ 700 K, D^I semble constant, comme si la diffusion du soluté dans la matrice ne dépendait que des déplacements balistiques, $D_1^I = C^{ste}$. 2) Aux températures plus élevées, les défauts deviennent mobiles et le coefficient de diffusion devient dépendant de la température. Ainsi, le coefficient de diffusion peut être une combinaison linéaire de ces deux termes. Pour cette raison l'expression du coefficient de diffusion du modèle de Dienes et Damask [Die58] est ensuite utilisée pour un ajustement sur les données expérimentales :

$$D^I(T) = D_1^I + D_2^I(T) = A + B \exp(-E_a / k_B T) \quad (\text{II.5})$$

où E_a est l'énergie d'activation associée à la diffusion thermique et A et B sont deux

paramètres. Le meilleur ajustement des paramètres donne : $E_a = 1.1$ eV, $A = 3.8 \times 10^{-16}$ cm² s⁻¹ et $B = 5 \times 10^{-8}$ cm² s⁻¹.

II.B.4. Évolution cinétique des NPs sous irradiation de 4 MeV

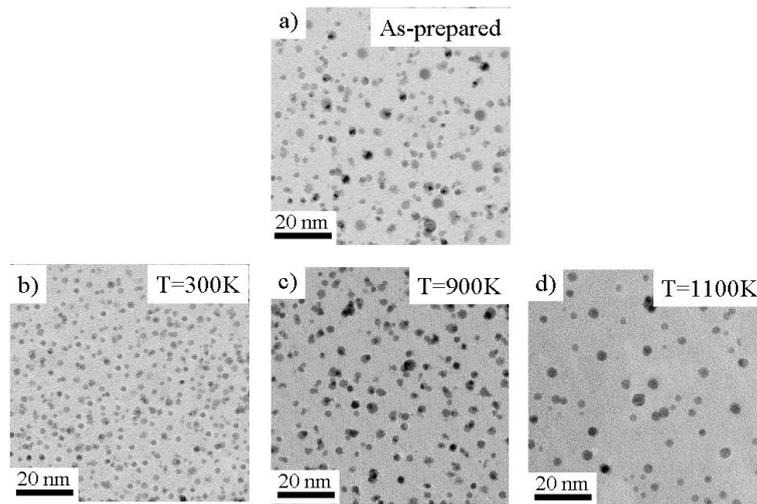


Figure II.6 : Évolution de NPs d'un diamètre initial de 4 nm irradiées par des ions d'or de 4 MeV à différentes températures.

Ce paragraphe présente l'évolution cinétique d'un nanocomposite sous irradiation à différentes températures. L'étude a été effectuée sur un système de NPs d'or sphériques de 4 nm de diamètre enfouies dans une matrice de silice et soumis à une irradiation prolongée à des ions d'or de 4 MeV avec un flux constant de 3.12×10^{12} cm⁻² s⁻¹. La température varie de 300 à 1100 K. La figure II.6 montre les images micrographiques de l'échantillon avant et après irradiation à une fluence de 8×10^{16} cm⁻² à trois températures, 300 K, 900 K et 1100 K.

II.B.4.a) Évolution de la taille des NPs

L'évolution de la taille moyenne des NPs est présentée sur la figure II.7. Trois régimes différents sont observés. À 300 K, les NPs sont partiellement dissoutes jusqu'à une taille stationnaire d'environ 2 nm atteinte à une fluence d'environ 4×10^{16} cm⁻². À 900 K, les NPs ne sont que légèrement affectées par l'irradiation comme si le système restait dans un état stationnaire tout au long de l'irradiation. Enfin, à 1100K les NPs grossissent pendant l'irradiation réalisée jusqu'à une fluence de 8×10^{16} cm⁻², sans

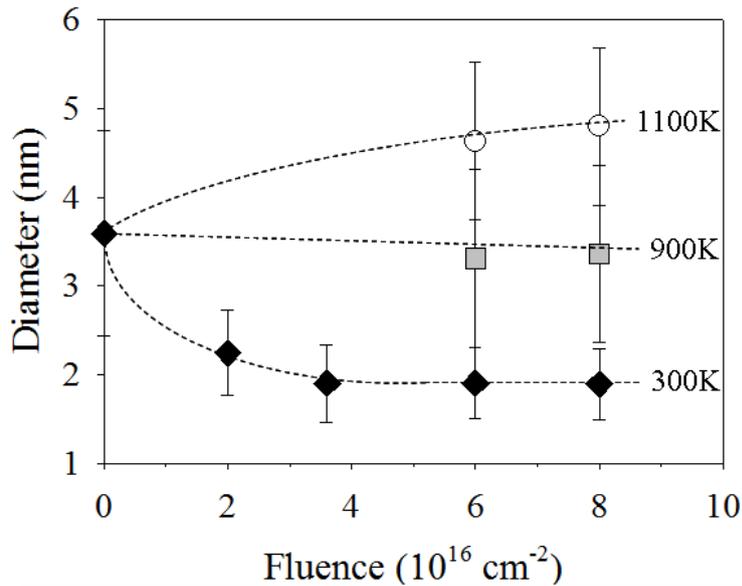


Figure II.7 : Évolution de la taille moyenne des NPs sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV à différentes températures.

qu'un état stationnaire soit mis en évidence.

II.B.4.b) Évolution de la densité en NPs

La figure II.8 montre l'évolution de la densité en NPs avec la température d'irradiation. La densité a été estimée à la fluence maximale ($8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) et normalisée à celle de l'échantillon initial qui est donnée sur la figure II.8 par le cercle noir et par la ligne pointillée horizontale.

À 300 K, la densité observée est environ deux fois plus grande que celle de l'échantillon non irradié. On observe donc dans ce régime la nucléation de nouvelles NPs. À 900 K, la valeur normalisée de la densité des NPs est réduite à 1.4. Le processus de nucléation est donc fortement réduit et proche de la situation initiale. À 1100 K, la densité normalisée tombe en-dessous de 1 (0.7), ce qui indique que le nombre total de NPs est plus faible comparé au nombre initial.

II.B.4.c) Évolution de la distribution de tailles des NPs

Pour compléter la caractérisation du système irradié, l'évolution de la distribution de tailles des NPs à différentes températures est montrée sur la figure II.9 (a-d). Les résultats ont été observés à la fluence maximale de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

L'échantillon avant irradiation (figure II.9a) présente une distribution

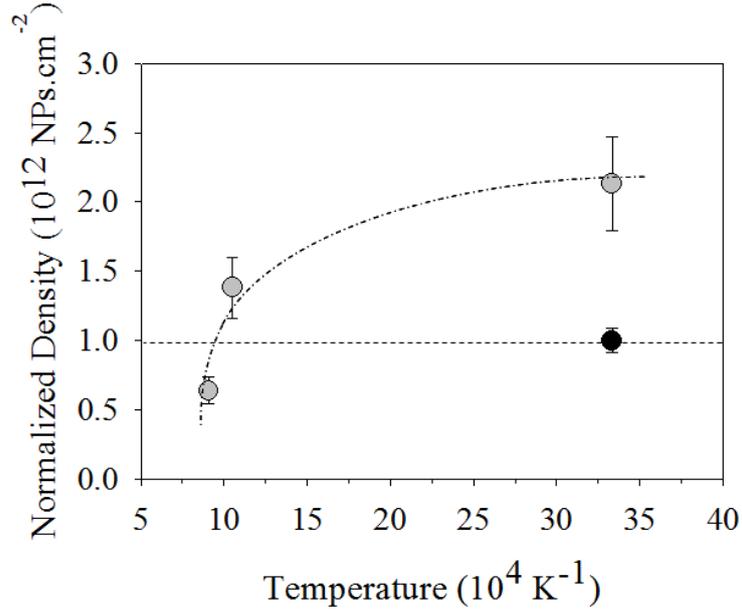


Figure II.8 : Évolution de la densité en NPs sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV à différentes températures.

dissymétrique vers les grandes tailles. Pour cette raison, une fonction log-normale a été utilisée pour ajuster l'histogramme expérimental :

$$f(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d \text{Ln}(\sigma)} \exp\left(-\frac{(\text{Ln}(\rho))^2}{2(\text{Ln}(\sigma))^2}\right) \quad (\text{II.6})$$

La variable ρ est normalisée suivant $\rho = d(\Phi)/d(\Phi=0)$, où $d(\Phi)$ est la taille moyenne des NPs à la fluence Φ et $d(\Phi=0)$ est la valeur moyenne avant irradiation. Sur la figure II.9, toutes les flèches indiquent le pic de la distribution initiale, $d(\Phi=0)$.

La figure II.9b montre la distribution de tailles à 300 K et à la fluence de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. On observe qu'elle est déplacée vers les plus petites tailles, et présente une forme gaussienne. En outre, la distribution devient beaucoup plus étroite que l'histogramme initial. À 900 K et à la même fluence de $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, la position du pic et la dispersion de la distribution sont très proches des valeurs initiales, figure II.9c. Cependant, cette fois, on observe une dissymétrie au profit des petites tailles. Enfin, à 1100 K, la distribution se déplace vers les plus grandes tailles avec une queue vers les petites tailles, figure II.9d. Puisqu'à des températures élevées les effets thermiques sont censés dominés, la distribution expérimentale pourra être modélisée par la fonction de type Lifshitz-Slyosov-Wagner [Lif61, Wag61, Esp06] qui décrit

II. Irradiation aux ions lourds

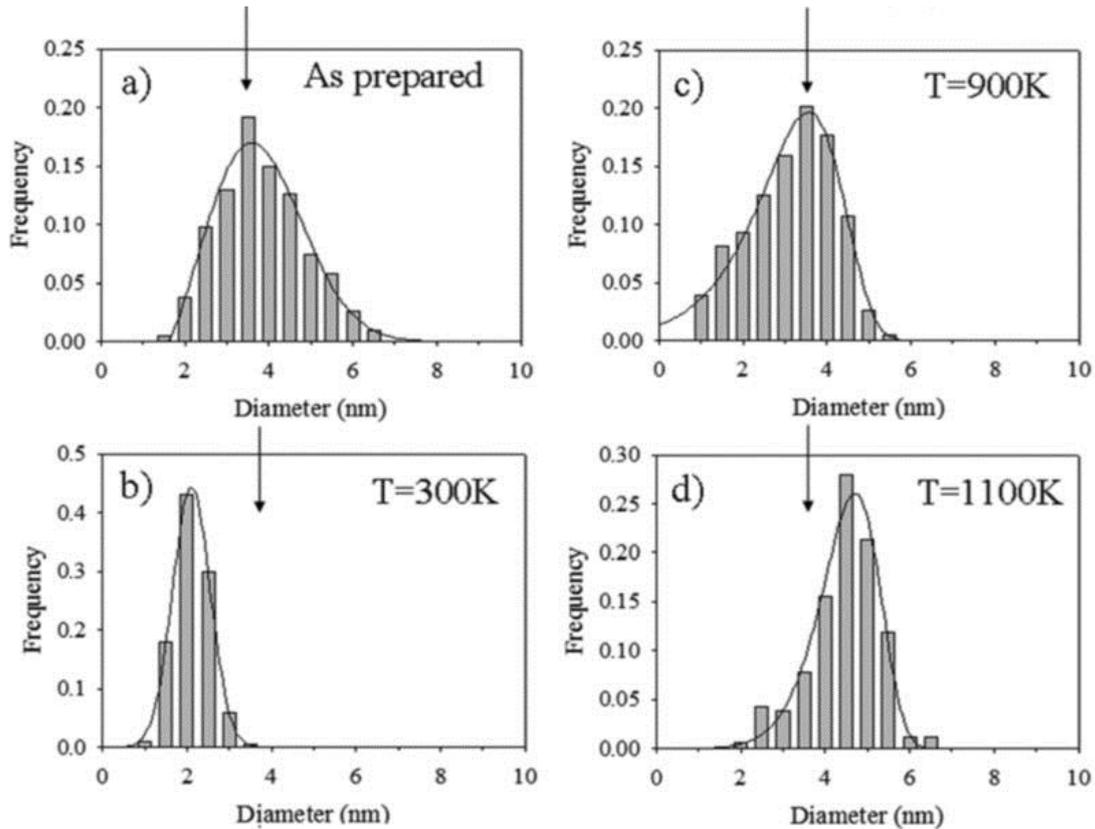


Figure II.9 : Évolution de la distribution de tailles des NPs sous irradiation par des ions d'or de 4 MeV à différentes températures.

l'évolution d'un ensemble de NPs dans un régime de mûrissement d'Ostwald.

En résumé, l'expérience a bien caractérisé l'évolution d'un ensemble de NPs d'or enfouies dans une matrice hôte de silice sous irradiation dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire à différentes températures. À basse température, l'effet d'irradiation domine l'effet thermique, les NPs se dissolvent vers une taille unique dans l'état stationnaire. Lorsque, à haute température, l'effet thermique est dominant, les NPs évoluent vers la formation d'une seule NP. Le système trouve un équilibre entre les deux effets d'irradiation et thermique à environ 900 K, ou il est plus ou moins stable.

II.B.5. Dissolution des NPs sous irradiation de 4 MeV

On vient de voir dans le paragraphe précédent que l'effet d'irradiation domine à basse température, Rizza et coll. ont alors choisi d'orienter leur étude sur la température ambiante. Il s'agit encore de l'évolution de la taille de NPs d'or sphériques

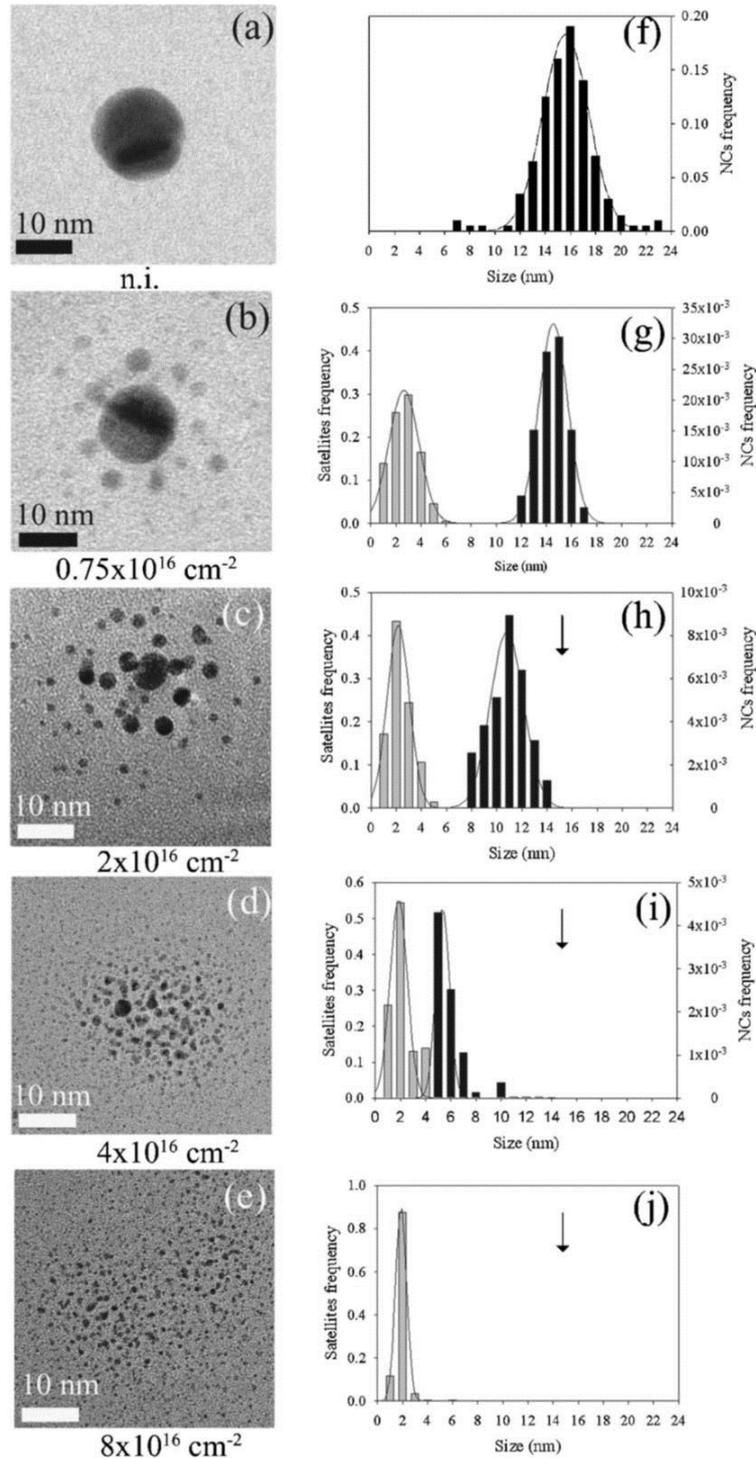


Figure II.10 : a-e) Évolution en fonction de la fluence d'une NP de 15 nm de diamètre initial sous irradiation aux ions d'or de 4 MeV à température ambiante. f-j) Distributions de tailles des NPs originales (bâtons noirs) et des satellites (bâtons gris).

isolées en fonction de la fluence d'irradiation par des ions d'or de 4 MeV. L'exemple de l'évolution d'une NP d'un diamètre initial de 15 nm est présenté sur la figure II.10.

II. Irradiation aux ions lourds

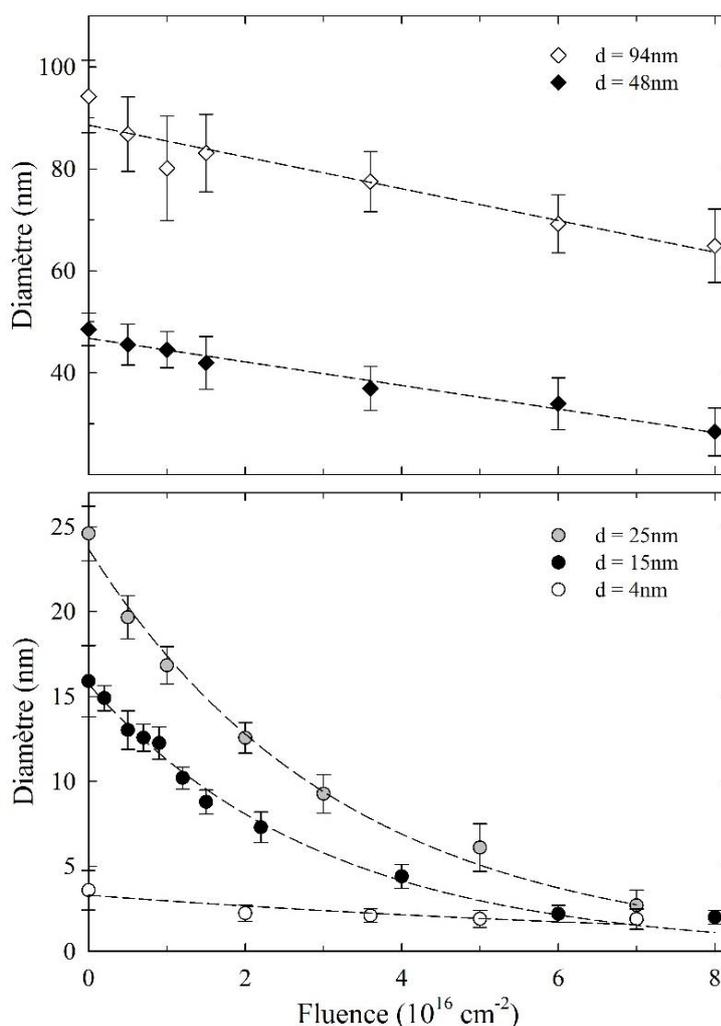


Figure II.11 : Évolution expérimentale de la taille des NPs en fonction de la fluence d'irradiation par des ions d'or de 4 MeV à 300 K pour cinq diamètres initiaux. Les lignes en tireté sont des guides visuels.

À basse fluence, figure II.10b-c, l'irradiation induit deux effets : d'une part, la dissolution de la NP originale, et d'autre part la formation d'un halo de précipités satellites autour de la NP. Les figures II.10g et II.10h montrent la séparation des deux populations de NPs. Au contraire, à plus grandes fluences, figure II.10d-e, les deux populations de NPs évoluent vers une taille moyenne unique d'environ 2 nm dans l'état stationnaire, figure II.10i-j.

La cinétique de dissolution expérimentale des NPs sous irradiation est donnée pour cinq tailles de NPs sur la figure II.11. Il est important de remarquer que, pour les deux plus grandes tailles, l'état stationnaire n'est pas atteint même à la fluence d'irradiation la plus élevée. En fonction de la taille initiale des NPs, deux tendances

différentes sont observées. Pour les grandes NPs de la figure II.11a, la loi de dissolution est une fonction linéaire de la fluence, tandis que pour les plus petites NPs de la figure II.11b, la loi se rapproche d'une fonction exponentielle décroissante.

II.C. Sculpture de nano-objets enfouis par faisceau d'ions dans le régime de dépôt d'énergie électronique

On a discuté du comportement d'un nanocomposite contenant des NPs enfouies dans une matrice de silice, irradié par des ions lourds de basse énergie. Nous nous intéressons maintenant au comportement du même système mais sous irradiation aux ions lourds de haute énergie.

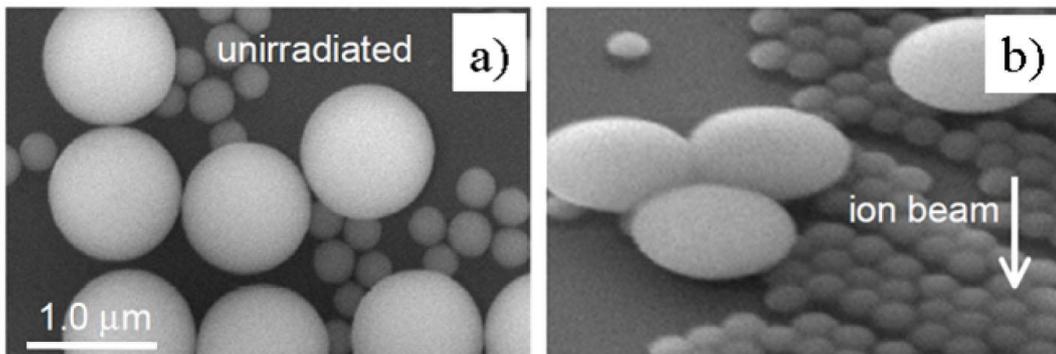


Figure II.12 : Images de microscopie électronique à balayage de a) NPs colloïdales sphériques de silice non-irradiées et b) l'effet marteau sur les NPs colloïdales de silice après irradiation à 90 K par des ions de Xénon de 4 MeV à une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, à un angle de 45° par rapport à la normale surface.

II.C.1. Histoire de la mise en forme de NPs

L'émergence des nanotechnologies a commencé au début des années 1980, elle est principalement due à deux facteurs. 1) La publication du livre de Drexler : "Des moteurs de la création : la prochaine ère de la nanotechnologie" a aidé à populariser le concept des nanosciences comme un moyen d'assembler la matière à l'échelle nanométrique [Dre86]. 2) Les deux avancées techniques que sont le microscope à effet tunnel (STM) et le microscope à force atomique (AFM) y ont également joué leur rôle. À la suite de cette motivation scientifique à l'échelle nanométrique, d'autres techniques et approches sont entrées dans un processus de maturation rapide, par exemple le

II. Irradiation aux ions lourds

développement continu des techniques associées à la microscopie électronique en transmission (TEM), la photolithographie, la lithographie par faisceaux d'électrons, et la chimie colloïdale.

La communauté de l'irradiation aux ions lourds rapides (SHI - *Swift heavy ions*), dans le pur régime de dépôt d'énergie électronique, a été poussée par cette nouvelle vague scientifique à partir de la fin des années 1990. En effet, si un grand nombre de

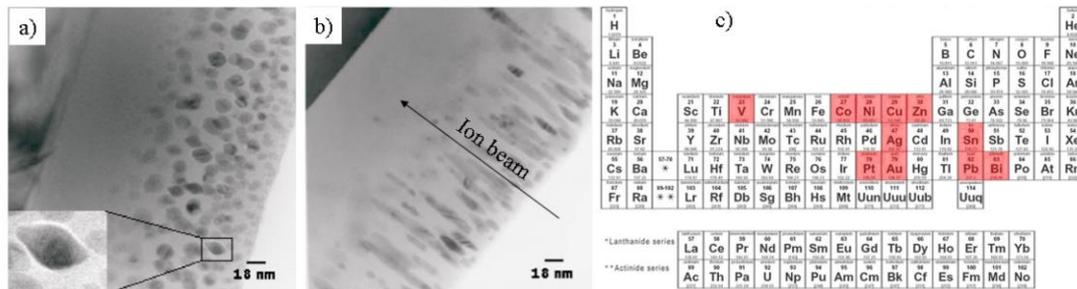


Figure II.13 : Première preuve expérimentale de la mise en forme de NPs. Des NPs de cobalt enfouies dans une matrice de silice après irradiation aux ions d'iode de 200 MeV observées à la fluence de a) $10 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et b) $10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [Dil01]. c) Les éléments métalliques du tableau périodique pour lesquels la mise en forme a été obtenue.

travaux ont été effectués pour comprendre l'interaction ion-matériau dans le régime de dépôt d'énergie électronique, la plupart des expériences ont été réalisées sur des échantillons macroscopiques ou polycristallins qui ont une taille moyenne de grains supérieure à un micromètre. À cette époque, il était devenu évident que le moyen d'obtenir une meilleure compréhension de l'interaction ion-matériau, dans le régime électronique, était de réduire la taille de l'échantillon.

Pendant ce temps, dans une série de documents fondateurs publiés entre 2000 et 2006, le groupe de Polman a démontré la faisabilité de l'utilisation de l'irradiation aux SHI comme un outil pour sculpter la matière à l'échelle nanométrique [Sno00, Sno01, Dil01, Dil03, Dil04a, Dil06, Dil04b]. En effet, en combinant la synthèse chimique et l'irradiation aux ions, ils ont montré qu'il était possible de produire une nouvelle catégorie d'ellipsoïdes colloïdaux de forme variable et continue à partir de NPs sphériques, figure II.12. Cette déformation anisotrope des NPs colloïdales est une équivalence à l'échelle nanométrique de l'effet marteau qui avait été obtenu dans les matériaux amorphes sous irradiation à l'échelle macroscopique [Kla04]. Encouragés

par cette approche novatrice, D'Orléans, Stoquert et coll. ont décidé d'étudier les propriétés de NPs métalliques enfouies soumises à une irradiation prolongée aux SHI. Dans une série d'articles publiée de 2003 à 2004 [Dor03, Dor04a, Dor04b], D'Orléans et coll. ont rapporté que des NPs de cobalt enfouies dans une matrice de silice changeaient de forme, passant de la sphère au bâtonnet, comme illustré par la figure II.13 a-b. Il est intéressant de remarquer que dans les expériences de van Dilen, les colloïdes de silice sont déformés perpendiculairement à la direction de l'ion incident, alors que dans les expériences de D'Orléans les NPs métalliques s'allongent parallèlement à la direction de l'ion incident. Ce nouvel effet a été découvert comme le **processus de la mise en forme de NPs**. Depuis ce temps, cette découverte surprenante a rapidement attiré l'attention d'un grand nombre de laboratoires dans le monde, et a motivé de nouvelles études dans des conditions variées et pour une variété de métaux identifiés sur la figure II.13c [Har13, Jos07, Oli06, Rod10, Yan13, Shi09, Piv09, Klu09, Daw09, Awa08, Rid09, Ava10, Awa09a, Awa09b, Riz09, Riz12, Riz11, Giu08a, Spr12, Klu09, Rid11, Daw11, Ame11, Sch07, Sch09, Ara12, Roo04, Pen05, Pen06, Pen08a, Pen08b, Lei14, Kla06, Duf12].

II.C.2. Résultats expérimentaux de la mise en forme de NPs

On peut imaginer la mise en forme comme étant simplement la transformation d'une NP sphérique de diamètre d en un cylindre de largeur W et de longueur L . Beaucoup d'efforts ont été réalisés pour établir une corrélation entre ces grandeurs et les conditions d'irradiation, mais également avec les propriétés thermodynamiques de la matrice ou des NPs immergées. Dans cette partie, les irradiations aux SHI effectuées sur les nanocomposites composés d'une part de NPs sphériques enfouies dans une matrice hôte et d'autre part de NPs du type cœur-coquille seront brièvement décrites.

II.C.2.a) La mise en forme des NPs sphériques enfouies

Dès les premières expériences, il est devenu évident que la mise en forme de NPs dépendait de leur taille [Dor03, Dor04, Awa08, Rid09]. En particulier, trois régimes de déformation ont été identifiés. 1) Les NPs plus petites que 10 nm ne se déforment pas. Dans la littérature, il y a un consensus sur cette conclusion. Cependant, dans le détail, le comportement dépend du type de métal. En effet, dans le cas de l'or les plus petites NPs se dissolvent lorsque les plus grosses NPs croissent. Ce processus

II. Irradiation aux ions lourds

est conforme au mûrissement d'Ostwald [Riz12, Ava10]. Dans la référence [Dor03], il a été rapporté qu'à faible fluence (jusqu'à $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), les NPs de cobalt restent sphériques mais leur taille augmente. Au contraire, à des fluences élevées, il a été observé que les NPs se dissolvent et réduisent leur taille. Enfin, les NPs d'argent [Sin09] et de platine [Giu08a] se dissolvent systématiquement. 2) Les NPs qui ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm se déforment en nanobâtonnets ou nanofils dont l'axe principal est aligné sur la direction de l'ion incident. 3) Enfin, jusqu'en 2009 le consensus était que les NPs d'un diamètre supérieur à environ 20 nm ne pouvaient pas être déformées lors de l'irradiation. Il est cependant intéressant de remarquer que leur déformation avait été clairement observée par TEM, mais pas reconnue; voir par exemple la figure 3a dans [Dor03], la figure 4 dans [Awa09a] ou la figure 2 dans [Awa09b]. L'affirmation précédente avait été justifiée par le modèle de la pointe thermique. Les simulations indiquaient que la taille maximum des NPs pouvant être fondues sous irradiation aux SHI, était d'environ 20 nm [Dor03, Awa08].

Jusqu'en 2012, en utilisant le système modèle (voir dans le § II.B.1, fig. II.4), Rizza et coll. ont pu décrire clairement la corrélation entre la taille initiale d'une NP et sa morphologie. Une synthèse des résultats pour des fluences ne dépassant pas $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ est présentée sur la figure II.14. Ils montrent qu'il existe quatre régimes différents dans la mise en forme des NPs :

- Les NPs d'une taille initiale inférieure à environ 10 nm restent sphériques.
- Les NPs qui ont une taille initiale comprise entre 10 et 30 nm se transforment en nanobâtonnets ou nanofils.
- Quand la taille initiale des NPs est comprise entre 30 et 70 nm, la déformation prend plus de temps et on observe une évolution vers des morphologies à facettes.
- Enfin, les grandes NPs (> 70-80 nm) ne sont pas déformés de façon perceptible même à la fluence d'irradiation la plus élevée.

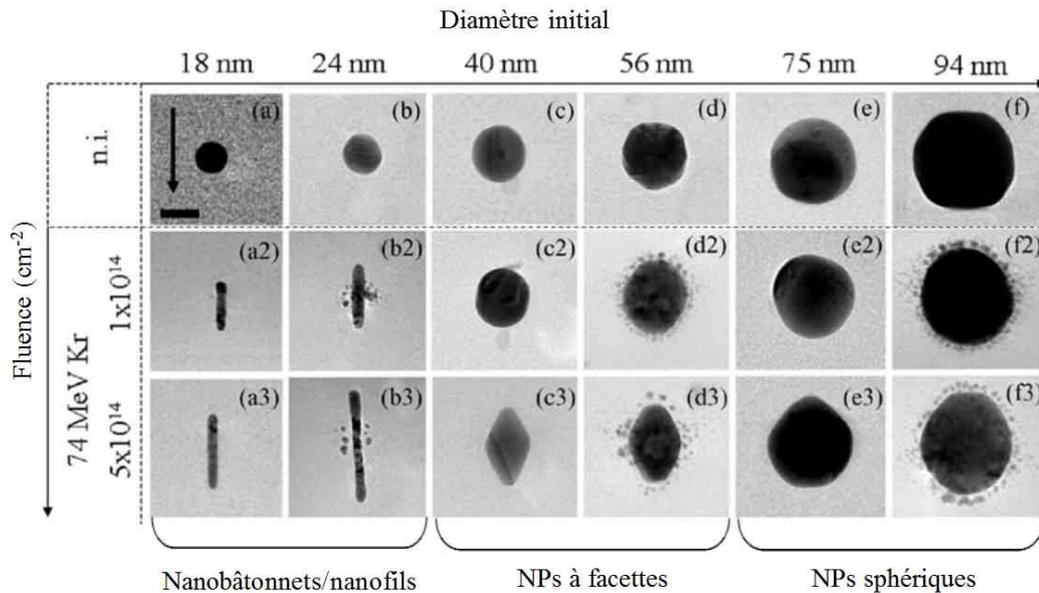


Figure II. 14 : Diagramme montrant la relation entre la taille initiale des NPs (axe x) et la fluence d'irradiation (axe y). La longueur de la barre d'échelle est de 20 nm. La direction de l'ion incident est indiquée par la flèche dans la première figure [Riz12].

D'autre part, la relation entre la densité initiale de NPs et le processus de la mise en forme a été étudiée par Dawi et coll., en utilisant la Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Dans le cas de NPs d'or de 15 nm de diamètre enfouies dans une matrice de silice, irradiées par des ions d'argent de 54 MeV, il a été observé que la mise en forme se passe selon deux régimes, montrés sur la figure II.15 [Daw09, Riz11]. 1) À faible fluence d'irradiation, l'élongation est un processus individuel où chaque NP sphérique est progressivement transformée en bâtonnet quelle que soit la densité initiale de NPs. 2) À grande fluence d'irradiation, le processus d'élongation dépend de la densité initiale. Dans ce régime, les courbes évoluent vers une saturation dont la valeur varie avec la densité initiale de NPs. L'analyse par TEM montre que cette transition est associée au phénomène de l'instabilité de Rayleigh à la surface de la NP. La figure II.15b montre l'évolution morphologique d'une NP de 15 nm de diamètre à différentes fluences d'irradiation. À 10^{14} cm^{-2} , la NP sphérique est transformée en bâtonnet aligné le long de la direction de l'ion incident. Cependant, au-dessus d'une valeur seuil de la fluence, la NP devient instable lors de l'irradiation. Des fluctuations morphologiques apparaissent et les processus de fragmentation et de dissolution se produisent. En fait, l'instabilité de Rayleigh a lieu lorsque la largeur de

II. Irradiation aux ions lourds

la NP s'approche d'une valeur seuil [Giu08a]. Ce point a été clairement démontré par Rizza et coll. [Riz11]. La figure II.15c montre l'évolution de la largeur de la NP, W , en fonction de la fluence dans le cas de NPs d' $\text{Au}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}$ de 25 nm soumises à l'irradiation des ions krypton de 74 MeV. W évolue vers une taille stationnaire d'environ 8 nm, qui est atteinte à une fluence d'environ $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. D'autre part, une corrélation entre les évolutions de la largeur et du volume normalisé V/V_0 (Figure II.15d) de la NP peut être établie. Lorsque la largeur de la NP est supérieure à une valeur seuil, V/V_0 reste proche de un. Cela indique que la mise en forme de NPs est un processus individuel où chaque NP se transforme en un seul nanobâtonnet. Dans ce régime, les NPs sont stables lors de l'irradiation et l'élongation est indépendante de la densité initiale des NPs. Au contraire, lorsque la largeur de la NP se rapproche de la valeur seuil, V/V_0 augmente. Dans ce second régime, la masse n'est pas conservée. L'élongation nécessite que la masse soit redistribuée entre les NPs. Ici, la mise en forme est un processus collectif où les atomes de soluté qui sont produits par la fragmentation et la dissolution des NPs instables, contribuent à la croissance des NPs stables. Le mécanisme conduisant à l'élongation des NPs est probablement lié au transport de masse entre les NPs à travers la matrice de silice.

Par ailleurs, des études systématiques ont été réalisées par Dawi et coll. à la fois sur le pouvoir d'arrêt seuil, S_e^c , et sur la fluence seuil d'irradiation, Φ_c , nécessaires pour la déformation [Daw11]. Ils ont trouvé que S_e^c croît avec la taille de la NP. Par exemple, pour des NPs d'or d'un diamètre de 15 à 30 nm, S_e^c croît de 3 à 4 keV nm⁻¹; S_e^c augmente jusqu'à 5.5-6 keV nm⁻¹ lorsque la taille des NPs passe à 40-50 nm; pour des NPs de 80 nm, S_e^c se situe entre 7 et 8 keV nm⁻¹. Par contre, S_e^c est plus petit pour la matrice de silice. Il est nécessaire que S_e^c soit supérieur à 2 keV nm⁻¹ pour la déformation se produise [Ben92, Ben98]. Les auteurs ont également montré que quand S_e supérieur à S_e^c , la vitesse de déformation varie linéairement avec le pouvoir d'arrêt électronique, S_e , et est inversement proportionnelle à la taille initiale de la NP. La fluence seuil de déformation, Φ_c , observée se situe entre 10^{13} et 10^{14} cm^{-2} [Dor04a, Daw09, Awa08, Daw11]. Cette valeur s'approche de la fluence pour laquelle la

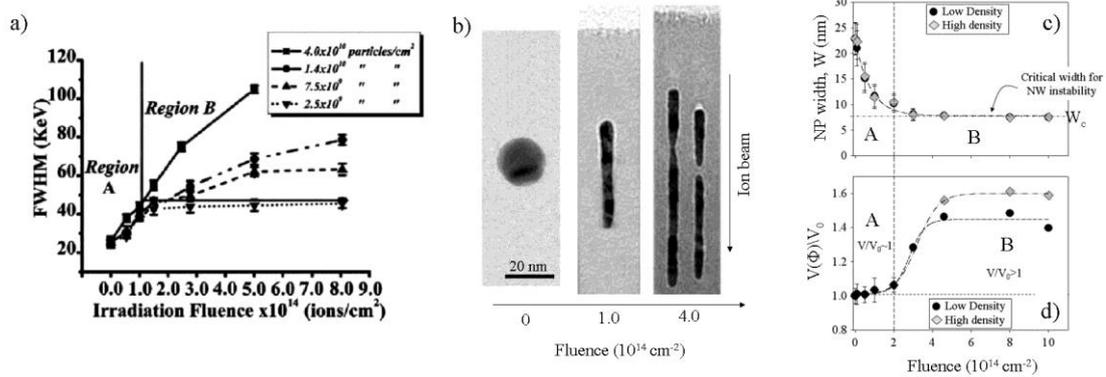


Figure II.15 : a) Relation entre la largeur à mi-hauteur du pic RBS et la fluence pour différentes densités en NPs dans le cas de NPs d'or de 15 nm irradiées par des ions d'argent de 54 MeV. b) Micrographies de TEM montrant l'allongement et la fragmentation des NPs avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Évolution avec la fluence à faible et haute densité de c) la largeur de la NP et d) la fraction entre le volume intermédiaire et le volume initial de la NP.

matrice de silice est complètement déformée [Ben98]. Cependant, en réalisant des analyses optiques, Amekura et coll. ont montré que la mise en forme peut être induite sans recouvrement de la trace d'ion, donc en-dessous de Φ_c [Ame11].

Enfin, il est intéressant de remarquer que les NPs de germanium enfouies dans une matrice de silice présentent une déformation soit perpendiculaire, soit parallèle à la direction de l'ion incident selon la taille de la NP [Sch07, Sch09, Ara12].

II.C.2.b) La mise en forme de NPs core-shell

En parallèle des études du processus de la mise en forme dans les nanocomposites, des travaux ont aussi été effectués dans le cas des NPs de type cœur-coquille métal-diélectrique. Cette activité était motivée par les développements de la recherche en plasmonique. Une série d'articles publiés dans la période de 2004 à 2006 [Roo04, Pen06], est consacrée aux colloïdes de type cœur-coquille or-silice. Il y est montré que quand l'épaisseur de la coquille de silice est assez grande (> 40 nm), elle est aplatie perpendiculairement à la direction de l'ion incident, tandis que le cœur métallique se déforme dans la direction de l'ion. Des images de TEM en sont données sur la figure II.16. En outre, la déformation du métal se produit pour un pouvoir d'arrêt

II. Irradiation aux ions lourds

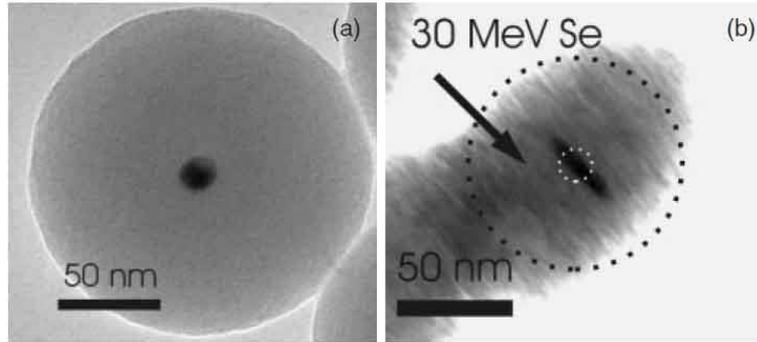


Figure II.16 : Micrographies de TEM d'un cœur d'or de 14 nm de diamètre entouré par une coquille de silice de 72 nm d'épaisseur a) avant irradiation et b) après irradiation aux ions de Se de 30 MeV à un angle de 45° de la normale et à une fluence de $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

électronique supérieur à la valeur seuil de la silice de l'ordre de $3.3 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$. Ceci est cohérent avec ce qui est observé dans le système de NPs enfouies.

Une autre étude faite sur des colloïdes de type cœur-coquille de silice-or [Pen08a, Pen08b] révèle que la déformation due à l'effet marteau se produisant dans le cœur de silice est contrecarrée par la contrainte mécanique exercée par la coquille métallique. À fluence constante, plus l'épaisseur de la coquille métallique est importante, plus la déformation du cœur de silice est réduite.

II.C.3. Vers une description phénoménologique de la mise en forme

Depuis sa découverte, la mise en forme a été étudiée par de nombreux groupes dans le monde entier. Ci-dessous, je présente les premières discussions du mécanisme d'élongation, même s'il n'y a pas encore un mécanisme définitivement établi expliquant la mise en forme.

L'interprétation d'un nouveau phénomène est toujours un travail complexe et les premières tentatives reposent souvent sur les connaissances déjà acquises par ailleurs. Le cas de la mise en forme ne déroge pas à cette règle. Le premier modèle phénoménologique a été proposé par D'Orléans et coll. en 2003 [Dor03, Dor04]. Il s'appuie sur l'idée proposée par Berthelot et coll. [Ber98] dans leur étude de la fragmentation d'une poudre de SnO_2 sous irradiation aux SHI. Ce modèle prédit que quand l'énergie déposée par un SHI est suffisante pour fondre une NP immergée dans une matrice, une importante force de cisaillement apparaît. Cette dernière serait due à la dilatation thermique de la NP fondue qui serait alors comprimée par la matrice solide

qui l'entoure. En particulier, les simulations rapportées par D'Orléans, [Dor04], indiquent l'existence d'un gradient de température entre la matrice isolante et la NP. Ce dernier génère une pression thermique qui conduirait à l'élongation de la NP fondue à travers un mécanisme de déformation.

En 2004, sur la base des résultats obtenus dans les systèmes de type cœur-coquille, Roorda et coll. ont proposé un mécanisme de déformation indirect où la fusion de la NP n'est pas considérée [Roo04]. Dans ce modèle, la mise en forme serait conduite par une contrainte mécanique dans le plan (perpendiculaire à la direction de l'ion incident) qui serait due à l'effet marteau sur la coquille de silice et qui agirait facilement sur les NPs d'or ramollies. Ce mécanisme favoriserait l'écoulement de l'or dans le sens perpendiculaire au plan, c'est-à-dire le long de la direction de l'ion incident. Ce mécanisme a également été appliqué au cas de nanocomposites qui contiennent des NPs enfouies dans une matrice hôte.

En 2006, Klaumünzer a essayé de répondre à la question : « La fusion de la NP est-elle une conclusion inévitable de sa mise en forme ? » [Kla06]. Tout d'abord, les mécanismes de déformation se basant sur un mouvement de dislocation ou sur la diffusion le long des joints des grains ont été rejetés. Ensuite, Klaumünzer a calculé la vitesse de la compression radiale d'une cavité vide, ce qui représente la NP la plus facilement déformable ; elle vaut $1.4 \times 10^{-13} \text{ m s}^{-1}$. La mesure expérimentale pour une NP de cobalt est d'environ $10^{-12} \text{ m s}^{-1}$. La différence importante existant entre les valeurs calculée et expérimentale montre que la compression n'est pas suffisante pour expliquer la déformation et que la NP jouerait un rôle actif dans le processus de déformation. Il faut considérer qu'elle serait fondue et soumise à une grande pression thermique. Dans le même article, il mentionne que "les NPs d'un diamètre plus grand que 20 nm ne sont pas fondues". Cette affirmation était en contradiction avec les résultats expérimentaux disponibles, mais en accord avec des résultats de simulation du modèle de la pointe thermique. En 2008, Klaumünzer a souligné que bien que les modèles de la pointe thermique existants parvenaient à décrire un grand nombre d'irradiations aux SHI, ils reposaient sur une série d'approximations. Citons trois d'entre elles. 1) Le modèle de la pointe thermique ne permet pas de simuler les structures nanocomposites contenant des NPs enfouies. En particulier à cause des conditions aux limites utilisées, la diffusion de la chaleur n'était pas prise en compte à

II. Irradiation aux ions lourds

l'interface métal-diélectrique. 2) Les modèles de la pointe thermique reposent sur une approximation bidimensionnelle. 3) Dans les matrices diélectriques, les électrons de la cible étaient traités comme un gaz d'électrons libres. Malheureusement, cette approximation est valable uniquement lorsque la température dépasse celle correspondant à l'énergie de bande interdite ($T > T_g = E_g/k_B$).

Parmi les efforts fournis pour avoir une description plus cohérente du phénomène de la mise en forme, Awazu et coll. ont développé en 2008 un modèle de la pointe thermique prenant en compte l'évolution thermique d'un matériau nanocomposite [Awa08]. Ce matériau est modélisé simplement par deux cylindres centrés sur la trajectoire de l'ion incident. Le cylindre interne représente la NP métallique et le cylindre externe représente la matrice de silice. L'énergie de l'ion est déposée uniquement dans le cylindre interne c'est-à-dire dans le sous-système électronique de la NP métallique. Ensuite, elle est transmise aux électrons périphériques par interaction entre les électrons et aux noyaux du réseau par couplage électron-phonon, et traverse également l'interface métal-silice. Le modèle conserve toutes les approximations utilisées dans le modèle de la pointe thermique standard [Tou93]. Ainsi, les simulations sont effectuées à deux dimensions, et seul le flux de chaleur dans le plan perpendiculaire à la direction de l'ion est pris en compte. Toutefois, la distribution spatiale de l'énergie prend en compte la présence de deux matériaux sur la trajectoire de l'ion. Les auteurs ont essayé de trouver une corrélation entre la mise en forme et la fusion de la NP. Le résultat principal est que la fusion (et donc la mise en forme) ne se produit que pour les NPs d'un diamètre inférieur à 25 nm. Malgré les améliorations apportées au modèle de la pointe thermique 2D, les résultats obtenus ne donnent pas une bonne description de la déformation des grandes NPs.

Le problème principal des modèles classiques de la pointe thermique à deux dimensions est qu'ils ne fournissent qu'une solution binaire de l'évolution thermique de la NP irradiée. Il en résulte que les NPs d'une taille supérieure à 10 nm sont soit solides soit fondues. Évidemment, la réalité est plus complexe.

Dans ce sens, une avancée importante a été réalisée par Khomenkov et coll. [Duf12]. Ils ont introduit deux améliorations majeures dans les modèles existants de

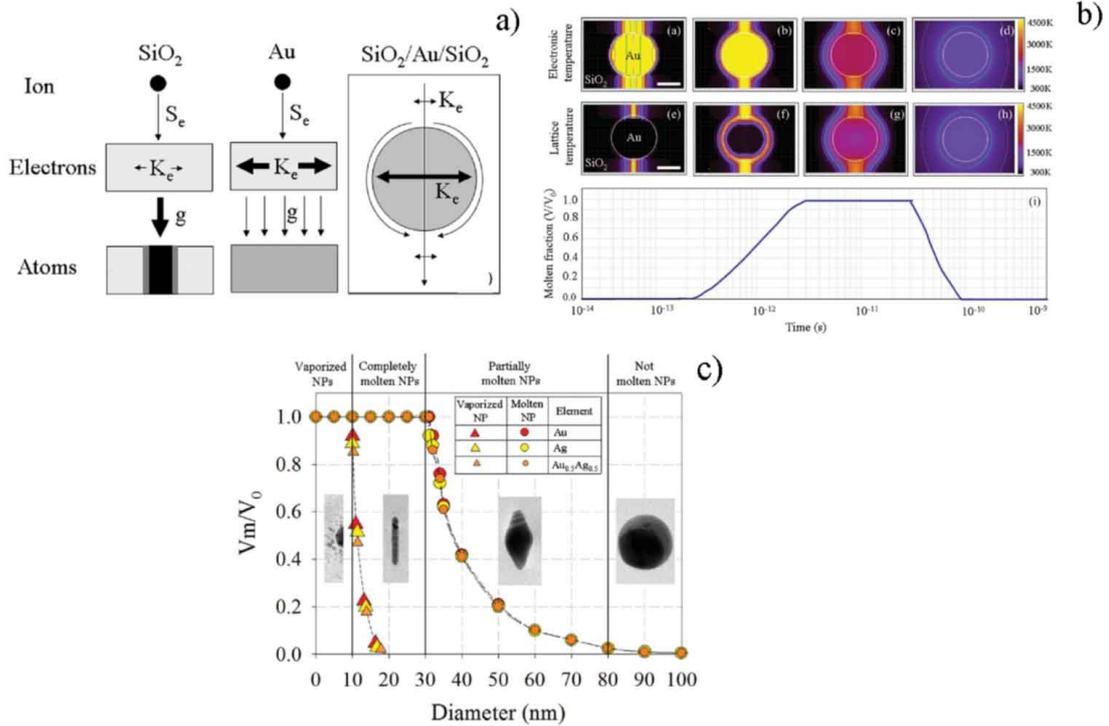


Figure II.17 : a) Schéma de principe de l'interaction ion-matière pour la silice, l'or et les NPs d'or enfouie dans une matrice de SiO₂. b) NP d'or de 20 nm enfouie dans une matrice de SiO₂ et irradiée aux ions de Kr de 74 MeV. Évolutions en fonction du temps de la température électronique, de la température des noyaux atomiques et de la fraction volumique de NP fondue. Les simulations de la pointe thermique ont été réalisées en considérant que l'ion incident traverse la NP par son centre. c) Diagramme taille-forme avec fraction volumique de NP fondue utilisée pour expliquer le processus de la mise en forme pour différentes tailles de NPs. Quatre régimes peuvent être identifiés.

la pointe thermique. Les premières améliorations concernent la mise en œuvre d'un code à trois dimensions et la modélisation d'un matériau nanocomposite réaliste. Deuxièmement, en suivant les travaux de Daraszewicz et Duffy [Dar11], Khomenkov et coll. ont poursuivi le développement du modèle de la pointe thermique pour les isolants. En effet, le nombre d'électrons impliqués dans le processus thermique, n_e , est considéré proportionnel à la température électronique, T_e , tant que T_e est inférieure à la température de bande interdite, T_g . À une température $T_e > T_g$, ce nombre est constant.

Il a été prouvé que la clé pour clarifier le mécanisme de la mise en forme observée pour les grandes NPs était d'abandonner l'idée simpliste que les électrons se

II. Irradiation aux ions lourds

comportent dans les isolants comme dans les métaux et de permettre à la chaleur de diffuser à travers l'interface métal-matrice.

La description phénoménologique de la physique sous-jacente est obtenue en utilisant le schéma de principe de la figure II.17a. La silice possède une faible conductivité thermique du système électronique, K_e , mais une constante de couplage électron-phonon, g , élevée. Alors, l'énergie déposée ne peut pas diffuser loin, elle reste à l'intérieur d'une zone autour de la trajectoire de l'ion incident. Cette zone est rapidement chauffée grâce à la grande valeur de g . Il en résulte une trace étroite à très haute température. Au contraire, l'or possède une valeur élevée de la conductivité thermique et une faible constante de couplage électron-phonon. Ainsi, l'énergie déposée est transférée rapidement au système électronique mais est faiblement couplée avec les noyaux atomiques. Cela conduit à une augmentation rapide de la température électronique, mais plus lentement de la température du réseau atomique. Le cas des NPs d'or immergées dans une matrice de silice présente un effet intéressant. L'énergie transférée aux électrons de la NP diffuse rapidement vers l'extérieur. Quand la propagation de cette énergie touche l'interface Au-SiO₂, l'énergie est transférée aux électrons de la matrice de silice. Dans ce cas, l'important couplage électron-phonon conduit à la formation d'une couche de silice chaude. Ainsi, la matrice diélectrique agit comme une barrière pour la diffusion de l'énergie électronique, ce qui permet en même temps, sa transformation en chaleur. Puis, dans une étape ultérieure la chaleur se propage vers le centre de la NP. Ainsi, nous pouvons conclure que le chauffage par irradiation d'une NP enfouie dans une matrice de silice s'effectue par un mécanisme indirect auquel la NP et la matrice participent toutes deux. En raison de ce mécanisme indirect de chauffage, le profil de température dans la NP dépend fortement de sa taille, figure II.17b. En particulier, la fusion complète est observée pour des NPs de diamètres inférieurs à 30 nm. Pour des tailles supérieures, l'efficacité du processus diminue et la région fondue n'atteint plus le centre de la NP. Par conséquent, la NP n'est que partiellement fondue. En outre, l'épaisseur de cette couche liquide diminue aussi quand la taille de la NP augmente.

En 2012, Rizza et coll. ont amorcé une description rationnelle du processus de la mise en forme de la NP [Riz12]. Tout d'abord, ils ont présenté un diagramme donnant la relation expérimentale entre la taille initiale de la NP et la fluence

d'irradiation (Fig. 14 de [Riz12]). Les simulations 3D de la pointe thermique ont été utilisées pour obtenir la relation entre la fraction vaporisée/fondue et la taille initiale de la NP, ce qui est présenté par la figure II.17c. Enfin, la comparaison directe entre les résultats expérimentaux et les simulations de la pointe thermique permet l'identification de quatre régimes de déformation.

- Les NPs sont complètement vaporisées (taille plus petite que 10 nm) et reprecipitent sous forme sphérique.
- Les NPs sont complètement fondues (taille de 10 à 35 nm) et se transforment en nanobâtonnets et par la suite, avec l'augmentation de la fluence, en nanofils.
- Les NPs sont partiellement fondues (taille de 35 à 70 nm) et adoptent une morphologie à facettes et par la suite, avec l'augmentation de la fluence, se transforment en nanofils.
- Les très grandes NPs (> 70 nm) ne fondent pas et ne se déforment pas, ou leur vitesse de déformation est très faible.

L'étendue de chaque régime dépend à la fois de la composition de la NP et des paramètres d'irradiation, tels que l'énergie des ions incidents et la fluence.

Bien que les travaux de Dufour et coll. [Duf12] et de Rizza et coll. [Riz12] représentent une étape importante dans la compréhension de la mise en forme, le mécanisme de la déformation n'est pas complètement élucidé.

En ce sens, une idée importante est issue du travail de Leino et coll. publié en 2014 [Lei14]. Leurs simulations par dynamique moléculaire ont été réalisées en utilisant le modèle 2D de la pointe thermique d'Awazu pour inclure les excitations électroniques par les SHI dans un système composé d'une petite NP d'or immergée dans une matrice de silice. Ces simulations prédisent que l'élongation de la NP est provoquée par la dilatation thermique de la NP fondue dans la trace moins dense de la matrice de silice lorsque le système est chaud. L'existence d'une trace moins dense a été observée expérimentalement par Kluth et coll. [Klu08]. Les résultats indiquent que 1) la formation d'une trace moins dense dans la matrice de silice et 2) la recristallisation qui redonne une forme à la NP fondue entre les impacts successifs des ions incidents sont des conditions préalables nécessaires pour expliquer l'élongation de la NP

II. Irradiation aux ions lourds

métallique.

III. MÉTHODES

Dans le chapitre précédent, j'ai décrit l'état de l'art de l'irradiation aux ions lourds qui est le sujet d'étude de ma thèse. Le présent chapitre est dédié à toutes les méthodes que j'ai utilisées pour la réaliser. Les expériences d'irradiation dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire ont été simulées par la technique de Monte Carlo cinétique (KMC) pour étudier le comportement du nanocomposite Au-SiO₂ dans différentes conditions d'irradiation. Ce travail a été complété par une approche théorique issue du modèle de Frost et Russell (FR) afin d'établir une loi analytique du processus de dissolution d'une NP sous irradiation. La simulation par dynamique moléculaire (MD) a été utilisée pour étudier la dilatation thermique d'une NP en imitant la montée en température se produisant dans les expériences d'irradiation dans le régime de dépôt d'énergie électronique.

La simulation numérique est récente comparée à l'expérience ou à la théorie, mais elle est déjà complémentaire des deux autres approches. Elle se situe à mi-chemin entre la théorie et l'expérience sans pour autant se substituer à l'une ou à l'autre. La simulation est utilisée dans de nombreux domaines de la physique : dynamique des fluides, physique des plasmas, astrophysique, physique des liquides, science des matériaux, météorologie, climatologie, etc. Dans le domaine de la matière condensée, la simulation permet de traiter les liquides atomiques et moléculaires, les solides ordonnés ou désordonnés, les défauts ponctuels ou étendus, les systèmes amorphes, les effets d'irradiation, les surfaces et interfaces, les transitions de phases et les phénomènes de transport. À présent, je me concentre sur la simulation numérique des effets d'irradiation.

Un thème de recherche définit les méthodes de simulation numérique adaptées. Les différentes méthodes disponibles servent à l'étude d'objets ou de systèmes

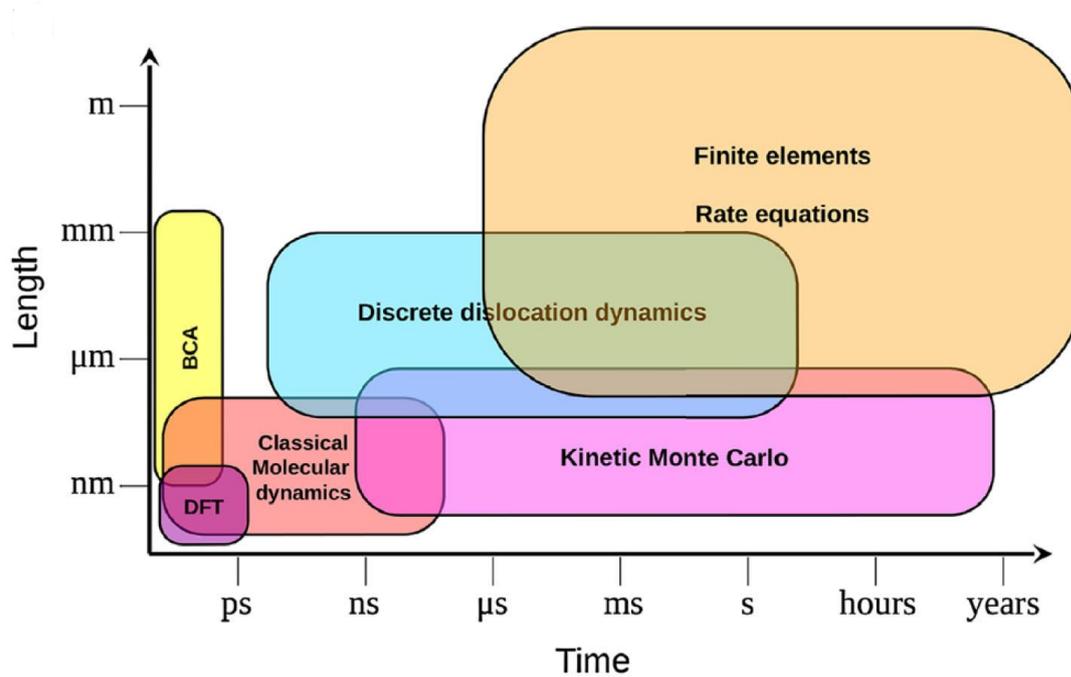


Figure III.1 : Diagramme schématisant les méthodes de simulation numérique à différentes échelles de taille et de temps. Où BCA et DFT sont respectivement l'abréviation de Binary Collision Approximation et Density Functional Theory.

d'origines, de tailles et de temps caractéristiques variés. Sur la figure III.1, je présente les méthodes de simulation selon des critères de taille et de temps caractéristiques.

Le temps d'évolution de NPs d'or sous irradiation est très long, environ quelques heures. Alors, la méthode qui convient est la technique de Monte Carlo cinétique. Par contre, le processus de dilatation d'une NP d'or est très rapide, environ quelques picosecondes. Par conséquent, on a choisit la méthode de la dynamique moléculaire pour l'étudier.

III.A. Simulation par Monte Carlo Cinétique

III.A.1. Méthode de Monte Carlo : principe général

La méthode de Monte Carlo (MC) repose sur l'utilisation de nombres aléatoires pour modéliser la nature statistique du phénomène étudié. Les problèmes traités par les méthodes de MC sont de deux natures très différentes. On les qualifie de probabilistes ou de déterministes selon qu'ils concernent directement ou non un comportement aléatoire.

Dans le cas d'un problème probabiliste par essence, l'approche MC la plus simple consiste à observer le comportement de nombres aléatoires qui simulent directement les processus du problème initial et à en tirer la solution. On parle alors de simulation MC. Par exemple, on peut ainsi étudier la croissance d'une population à partir de statistiques démographiques ou le mouvement aléatoire des neutrons en physique nucléaire.

Dans le cas d'un problème déterministe, l'état du système et son comportement sont parfaitement définis et l'on est en principe capable de prédire ce qui va se produire. C'est le cas d'un système de particules obéissant à la mécanique classique. Cependant, on peut traiter certains paramètres du problème comme s'il s'agissait de variables aléatoires. On transforme ainsi le problème déterministe en problème probabiliste et on le résout numériquement. Il s'agit d'une approche de MC élaboré, on parle alors d'estimation MC. Mais dans la pratique on confond les termes d'estimation et de simulation. Cette approche est intéressante notamment quand on ignore certains paramètres du problème ou lorsque le nombre de paramètres est excessivement grand, c'est le cas de l'estimation des grandeurs de la mécanique statistique.

La méthode de MC est une technique numérique qui permet également d'évaluer les intégrales multidimensionnelles.

III.A.2. Méthode de Monte Carlo Metropolis

La méthode de MC Metropolis a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et coll. en 1953 [Met53]. Cette méthode permet l'estimation des moyennes de grandeurs physiques données par la formulation de Gibbs de la mécanique statistique sous la forme d'intégrales multidimensionnelles. On génère des configurations successives qui constituent une chaîne de Markov, puisque la nouvelle configuration provient directement de la précédente sans prise en compte de l'histoire des états du système. On échantillonne en privilégiant les régions où le facteur de Boltzman ($\exp(-U/k_B T)$), c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace est plus élevé. La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle U_i est alors proportionnelle à $\exp(-U_i/k_B T)$, autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence

III. Méthodes

proportionnelle au facteur de Boltzman. Une probabilité d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Cette exploration de l'espace des configurations, en suivant l'algorithme de Metropolis, constitue le premier cas d'échantillonnage suivant l'importance en mécanique statistique. Elle est encore largement utilisée de nos jours parce qu'elle représente un moyen simple et relativement efficace d'obtenir des moyennes de grandeurs physiques dans un ensemble statistique. Il est important de noter que ces moyennes sont obtenues malgré l'incapacité de connaître explicitement la densité de probabilité normalisée de l'ensemble considéré. Les estimations directes de l'énergie libre (entropie, énergie libre de Helmholtz, enthalpie, enthalpie libre) ne peuvent pas être obtenues alors que les différences d'énergies libres (correspondant à des rapports de densités de probabilité) sont accessibles et font l'objet de méthodes particulières.

Considérons à présent l'algorithme de Metropolis et examinons comment les tentatives (ou essais) de passage de l'état i à l'état j sont acceptées ou rejetées.

- 1) Choix aléatoire d'une configuration initiale $i=I$.
- 2) Choix aléatoire d'une configuration finale $j=i+1$.
- 3) Calcul de la différence d'énergie potentielle entre la configuration j et la configuration i : $\Delta E = U_j - U_i$.
- 4) Évaluation de la probabilité de transition qui satisfait le bilan détaillé
$$v(i, j) = e^{-\Delta E/k_B T}$$
 Si $\Delta E \leq 0$, on accepte toujours la nouvelle configuration puisque dans ce cas $v(i, j)=1$ Si $\Delta E > 0$, on accepte la nouvelle configuration avec une probabilité $v(i, j)$. Pour décider, on génère un nombre aléatoire ξ dans l'intervalle $[0,1]$ dans une distribution uniforme. La probabilité que $\xi \leq v(i, j)$ est égale à $v(i, j)$. Par conséquent, on accepte si $\xi \leq v(i, j)$ et on refuse si $\xi > v(i, j)$.
- 5) Retour à l'étape 2.

III.A.3. Méthode de Monte Carlo cinétique

L'algorithme de Metropolis a été développé principalement pour obtenir les

propriétés d'équilibre d'un système physique. Cette approche dépend des probabilités de transition entre les états i et j du système. La probabilité de transition pourrait être traitée comme la fréquence de transition et être tracée en fonction du temps. Néanmoins, des fréquences de transition, qui sont proportionnelles aux probabilités de transition de Metropolis, ne fourniront pas la cinétique réelle du système. La technique de Monte Carlo cinétique (KMC) est analogue à la méthode de MC d'équilibre, mais avec des fréquences de transitions appropriées. On peut l'appliquer aux systèmes à l'équilibre, comme aux systèmes hors équilibre.

La base des méthodes de KMC [Bin88] est la théorie de l'état de transition (TST, *Transition State Theory*) [Eyr35, Gla41]. Cette théorie décrit la fréquence d'une transition au cours d'une réaction chimique entre les états initial A et final B du système. L'estimation de la vitesse de transition entre l'état A et l'état B est donnée par la constante de vitesse :

$$k_{A \rightarrow B} = C \exp(-E_a / k_B T) \quad (\text{III.1})$$

où C est la facteur de fréquence, E_a est la hauteur de la barrière d'activation, k_B est la constante de Boltzman et T est la température absolue. L'équation III.1 est l'équation fondamentale pour toutes les méthodes de KMC.

La méthode de KMC a deux formes essentielles. La première est le KMC sur réseau rigide [Bor75, Gil76b, Gil76a, Swe86, Dal03]. Il s'agit des processus hors équilibre. Cette méthode est basée sur la simplification du modèle à un réseau cristallin où les atomes sont confinés à occuper les sites d'un cristal parfait. Les énergies potentielles sur réseau rigide peuvent être obtenues à partir des potentiels interatomiques empiriques déjà utilisés en simulation par MD ou à partir de modèles dans lesquels on dénombre les liaisons (modèle d'Ising). Habituellement, les interactions sont limitées aux voisins les plus proches. L'efficacité des méthodes de KMC sur réseau rigide dépend de la disparité des différentes vitesses de déplacement atomique.

La deuxième forme est le KMC continu (*off lattice*) [Rob94, Law00] qui est bien adaptée à la simulation de la diffusion de défauts comme des atomes interstitiels et les lacunes et leur recombinaison. Cette méthode sert notamment à la modélisation de l'implantation ionique par irradiation.

III. Méthodes

Dans le cadre de ma thèse, je me suis intéressée à la méthode de KMC sur réseau rigide. Décrivons à présent les algorithmes de cette méthode. Considérons un système de taille finie, un réseau avec L^d sites, où d est la dimension de l'espace. D'autre part, les différents événements (atomiques) sont incorporés dans le modèle, et indicés par la lettre a ; par exemple, adsorptions, réaction chimique, diffusion, déplacement balistique, etc. On propose que chaque événement de type a se produise avec un nombre fini de fréquences, $W_a(m)$, où m dépend de l'environnement local. $W_a(max)$ représente le maximum de $W_a(m)$ pour les événements (a, m) . Puis, on introduit $W_{tot} = \sum_a W_a(m)$, et on définit la probabilité $p_a = W_a(max)/W_{tot}$, avec $\sum_a p_a = 1$.

Il existe deux types génériques d'algorithmes de KMC appliqués au modèle sur réseau rigide [Eva05]. L'algorithme de base, pour le premier type générique, répète les étapes suivantes :

- 1) Choix d'un site j au hasard
- 2) Choix au hasard d'un type d'événement a , avec la probabilité p_a
- 3) Si la probabilité de l'événement (a, m) , $q_a = W_a(m)/W_a(max) \leq 1$, où W_a est l'un des $W_a(m)$ avec m déterminé par l'environnement local du site j , est plus grande ($\xi < q_a$) qu'un nombre tiré au hasard, ξ , dans l'intervalle $[0,1]$, alors réaliser l'événement a ; sinon l'événement est rejeté ($\xi > q_a$), on va à l'étape suivante.
- 4) Incrémenter le temps de δt , avec $L^d W_{tot} \delta t = 1$ et après un essai par site, le temps est finalement incrémenté de $1/W_{tot}$
- 5) Retour à l'étape 1

Cet algorithme mène à une évolution qui est correcte, mais la procédure peut être très lente s'il y a beaucoup de rejets. Bortz et coll. [Bor75] (BKL) ont proposé d'éliminer tous les mouvements rejetés et donc de réduire le temps de calcul. Soit $N_a(m)$ le nombre d'événements (a, m) de fréquence $W_a(m)$. La fréquence totale des événements (a, m) est alors $R_a(m) = W_a(m)N_a(m)$. On somme sur tous les événements m de type a et on obtient $R_{tot} = \sum_a \sum_m R_a(m)$. Les étapes de l'algorithme de BKL, qui est le deuxième type générique, sont alors les suivantes :

- 1) Mise à jour de la liste des événements (a, m) pour chaque type d'événements

a possible

- 2) Tirage au hasard de l'un des $N_a(m)$ événements de la liste
- 3) Tirage au hasard d'un événement (a, m) avec la probabilité $p_a(m) = R_a(m)/R_{tot}$
- 4) Réalisation de l'événement (a, m)
- 5) Incrémentation du temps de δt , avec $\delta t = 1/R_{tot}$
- 6) Retour à l'étape 1

L'algorithme de BKL réalise toujours l'événement choisi au hasard. Donc, dans ce sens, l'algorithme est vraiment efficace. Néanmoins, il faut mettre à jour la liste des événements (a, m) à chaque itération.

Pour les grands systèmes, l'incrément de temps est petit. Ainsi, les algorithmes, qui viennent d'être décrits, fournissent une dynamique avec un temps presque continu. Ces algorithmes produisent automatiquement la distribution exponentielle du temps d'attente. Dans le KMC, le temps joue le rôle d'un marqueur qui caractérise l'ordre des états du système. En plus, il n'est pas obligatoire de lier le temps de la simulation au temps physique. On peut donc faire une substitution dans le calcul du temps, δt , pour recouvrir la distribution exponentielle. Ainsi, le temps peut être égal à $-\ln(\xi)L^d W_{tot}$ dans le cas de l'algorithme de base et $-\ln(\xi)/R_{tot}$ pour l'algorithme de BKL, où ξ est un nombre aléatoire choisi uniformément dans l'intervalle $[0,1]$.

III.A.4. Modèle pour étudier Au-SiO₂ sous irradiation

La simulation par KMC sur un réseau rigide à 3D de structure cubique à faces centrées (cfc) est une approche adaptée à l'étude aux temps longs de l'évolution d'une nanostructure enfouie dans une matrice de silice et irradiée par des ions lourds dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire [Riz01]. Cette évolution résulte de la compétition dynamique entre les effets d'irradiation qui éloignent le système de l'état d'équilibre et les effets thermiques qui ramènent le système vers l'équilibre. Un code de simulation par KMC a été développé spécialement pour étudier le comportement des NPs d'or du nanocomposite Au-SiO₂ irradié par les ions Au²⁺ de 4 MeV.

Notre simulation par KMC repose sur un modèle cinétique dans lequel les déplacements atomiques procèdent par deux processus agissant en parallèle : la

III. Méthodes

migration des lacunes activée thermiquement et les déplacements balistiques provoqués par l'irradiation.

III.A.4.a) Choix du modèle d'interaction

L'interaction entre les atomes d'or est décrite par le modèle d'Ising aux premiers voisins [Bru67].

Le modèle d'Ising a été introduit dans les années 1920 par H. Lenz et E. Ising afin d'expliquer pourquoi une aimantation spontanée apparaît dans les matériaux ferromagnétiques sous une température appelée "température de Curie". Les spins ne peuvent avoir que deux valeurs possibles : $s_l = \pm 1$. Dans un milieu ferromagnétique, les spins ont tendance à s'aligner, ils ont alors tous la même valeur, soit $s_l = +1$, soit $s_l = -1$. Par conséquent, le hamiltonien du système est modélisé comme suit :

$$H = -J \sum_{(i,j)} s_i s_j \quad (\text{III.2})$$

où $J > 0$ et $\sum_{(i,j)}$ est une somme limitée aux premiers voisins.

En raison de sa simplicité et de sa généralité, le modèle d'Ising a été utilisé dans d'autres problèmes physiques. C'est le cas de la modélisation de l'interaction effective des atomes sur un réseau rigide cristallin que nous avons choisie pour notre simulation de KMC.

Dans notre simulation par KMC, le nanocomposite Au-SiO₂ est construit sur un réseau rigide en 3D de structure cfc où ni les atomes de silicium, ni les atomes d'oxygène ne sont pris en compte de façon explicite. Le réseau cfc est simplement composé de sites d'or dans la NP et de leur extension épitaxiale dans la matrice hôte de silice. Cette dernière représente donc une source de lacunes d'or.

L'énergie potentielle totale d'un atome est donnée par le hamiltonien :

$$H = -\frac{J}{2} \sum_{j,j=1}^n C_j \quad (\text{III.3})$$

où C_j désigne l'état d'occupation d'un site j ; C_j vaut 1 quand le site est occupé et 0 quand il est vide. n est le nombre de plus proches voisins ; pour le réseau cfc $n \leq 12$. Par conséquent, la somme s'applique à toutes les paires de plus proches voisins. Ainsi, l'énergie potentielle d'un atome est proportionnelle au nombre de sites plus proches

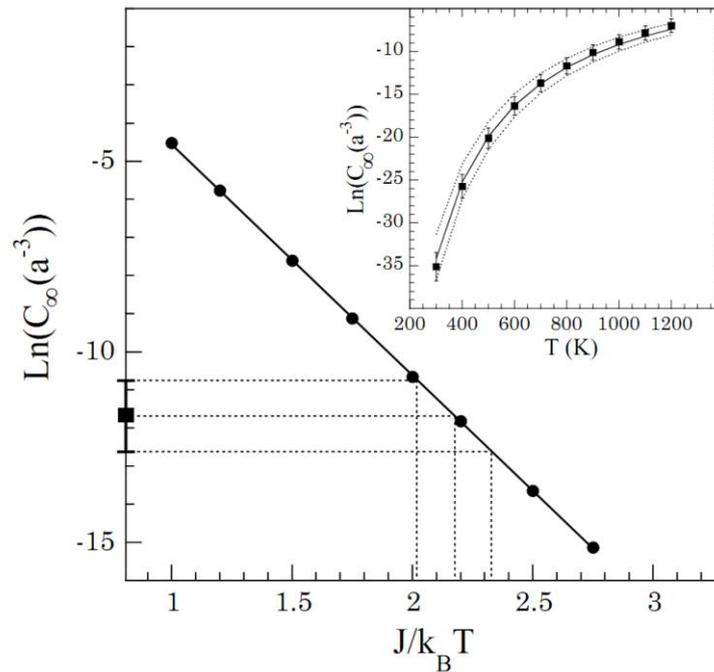


Figure III.2 :Solubilité thermique, C_∞ , en fonction du paramètre $J/k_B T$. La ligne continue et les points noirs sont les résultats de simulations par KMC, le carré noir est l'estimation expérimentale à $T = 800\text{K}$ obtenue à l'aide de l'équation (III.4). Les lignes pointillées, permettent d'évaluer l'incertitude sur $J/k_B T$. L'insert montre l'évolution des solubilités expérimentales (carrés) et simulées (lignes).

voisins occupés et le par » amètre J définit l'énergie de chaque liaison atomique. Puisque toutes les liaisons sont partagées par deux atomes, l'énergie potentielle d'un atome vaut $E = \frac{-1}{2} nJ$. Ainsi, la valeur maximum de l'énergie d'un atome est :

$$E = \frac{-1}{2} \times 12J = -6J .$$

III.A.4.b) Détermination du paramètre d'Ising

Le paramètre d'Ising peut être relié à la solubilité thermique de l'or dans la matrice de silice. En effet, la solubilité est une mesure de la capacité des atomes d'or des NPs ou des précipités à se dissoudre dans la matrice de silice. Malheureusement, la valeur expérimentale n'est pas disponible. Il en existe une seule estimation sans évolution avec la température [Mar02]. Ceci n'est évidemment pas satisfaisant pour la détermination du paramètre d'Ising. Cela nous conduit à faire une estimation plus appropriée. L'expression de la solubilité, C_∞ , c'est-à-dire de la concentration

III. Méthodes

d'équilibre de l'or dans la matrice (considérée comme une source de lacunes d'or) au voisinage d'une interface plane entre l'or et la silice, est la suivante:

$$C_{\infty} = C_p \exp\left(\frac{\Delta S_f^v}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_f^v}{k_B T}\right) \quad (\text{III.4})$$

où ΔH_f^v et ΔS_f^v sont l'enthalpie et l'entropie de formation d'une lacune d'or dans l'or pur ; C_p est la densité atomique ; k_B et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température. ΔH_f^v , ΔS_f^v et C_p peuvent être considérés constants et égaux à leur valeur dans l'or pur : $\Delta H_f^v = 0.97 \pm 0.03$ eV [Add66, Tri75, Hal73, Sim62, Tak61], $\Delta S_f^v = 1 \pm 0.5 k_B$ [Sim62, See68], $C_p = 5.9 \times 10^{22}$ atomes cm^{-3} . Finalement, la solubilité peut ainsi être estimée en fonction de la température.

La solubilité thermique de l'or dans la matrice de silice peut être calculée par KMC pour différentes valeurs du paramètre $J/k_B T$, en considérant uniquement les déplacements par diffusion atomique. Les résultats de telles simulations sont montrés sur la figure III.2. En particulier, la valeur de $J/k_B T$ est estimée à partir de la solubilité à $T = 800$ K, calculé à l'aide de l'équation (III.4), c'est-à-dire 1.2×10^{17} atomes cm^{-3} ou 8.4×10^{-6} atomes a^{-3} . L'incertitude sur le paramètre d'Ising est liée à l'erreur sur la valeur expérimentale de la solubilité. Ici, trois valeurs de J ont été ajustées sur la solubilité expérimentale en fonction de la température. Ceci est illustré par l'insert de la figure III.2, où trois des courbes de solubilité calculées sont présentées ainsi que les données expérimentales. Nous avons trouvé que le paramètre J varie de 0.140 eV à 0.163 eV et que sa valeur moyenne vaut 0.152 eV.

III.A.4.c) Modélisation des déplacements par diffusion atomique

Les atomes d'or sont autorisés à migrer vers des sites plus proches voisins du réseau cfc via le mécanisme de lacunaire [Meh07]. Comme décrit précédemment, le réseau cfc est composé de sites d'or dans la NP et de leur extension épitaxiale dans la matrice qui constitue une source de lacunes. Le paramètre de maille, a_l , a été choisi égal à la valeur du paramètre de maille de l'or pur, 0.4078 nm. Pour chaque mouvement de diffusion réalisé par KMC, un atome d'or et une des 12 directions de migration sont choisis au hasard afin de proposer une tentative de saut atomique. Si le site d'arrivée

est occupé la tentative est rejetée. S'il est vide, les énergies des configurations avant et après le saut sont calculées et l'algorithme de Metropolis (§ III.A.2) est ensuite appliqué pour accepter ou rejeter la tentative.

Le coefficient de diffusion effectif, D , des atomes d'or dans le système est utilisé pour étalonner le temps associé à un pas de diffusion :

$$D = \frac{1}{6} \Gamma d^2 = \frac{1}{6} \Gamma \left(\frac{a_l}{\sqrt{2}} \right)^2 = \frac{\Gamma a_l^2}{12}$$

$$\Gamma = \frac{12D}{a_l^2} \tag{III.5}$$

$$\tau = \frac{1}{\Gamma} = \frac{a_l^2}{12D}$$

où Γ est la fréquence de sauts et d est la longueur de chaque saut.

Le coefficient de diffusion utilisé est le coefficient sous irradiation estimée expérimentalement, présenté dans le § II.B.3. Un pas de KMC correspond respectivement à 0.36 s à $T=300$ K, 4.0×10^{-3} s à $T=900$ K et 3×10^{-4} s à $T=1100$ K.

III.A.4.d) Modélisation des déplacements balistiques

Lorsque les ions incidents Au^{++} frappent la NP ou des précipités, ils créent des déplacements balistiques en cascades des atomes d'or. Ces cascades sont prises en compte, en moyenne, par une distribution de probabilités, $P(r)$, qui suit une loi exponentielle décroissante en fonction de la distance de déplacement, r , d'un atome : [Sig81]

$$P(r) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \tag{III.6}$$

Le paramètre λ est la *mixing length* qui dépend du type de l'ion incident et de son énergie. Une estimation obtenue par la simulation SRIM correspondante [Sto13] donne $\lambda = 0.7$ nm. Pour chaque déplacement balistique, un atome d'or, sa distance de déplacement balistique, r , et la direction sont tirés au hasard. Cette distance de déplacement est utilisée pour trouver le site du réseau cfc le plus proche qui définit le site d'arrivée du saut balistique. Si ce site est inoccupé, le saut est accepté.

III.A.4.e) Choix entre les déplacements de diffusion et les déplacements balistiques

À chaque pas de notre simulation par KMC, tous les atomes d'or sont traités soit par diffusion thermique, soit par déplacement balistique. Pour choisir entre ces deux types de déplacements pour chaque atome, l'algorithme de BKL (voir § III.A.3) est appliqué en utilisant le rapport entre la fréquence balistique et la fréquence de diffusion, Ω . Un nombre aléatoire distribué uniformément entre 0 et 1 est tiré au hasard et si sa valeur est comprise entre zéro et $(\Omega + 1)^{-1}$, l'événement de diffusion est choisi, sinon le déplacement balistique est effectué.

III.B. Simulation par Dynamique Moléculaire

III.B.1. Principe général

La méthode de la Dynamique Moléculaire (MD) consiste à simuler l'évolution temporelle d'un système atomique ou moléculaire à l'équilibre thermodynamique ou hors d'équilibre. Les atomes du système, traités comme des masses ponctuelles (particules) en interaction mutuelle, sont supposés obéir aux équations de la mécanique classique. Les équations différentielles couplées régissant le mouvement des ces particules sont discrétisées (pas de temps δt) et ainsi transformées en équations algébriques qui sont résolues numériquement de façon itérative. À chaque itération, on calcule les nouvelles positions et vitesses de toutes les particules en supposant les forces constantes dans l'intervalle de temps δt . On simule alors le mouvement « réel » des atomes sous la forme d'une trajectoire aussi longue que souhaitée dans l'espace des phases. Les propriétés statistiques d'équilibre peuvent être obtenues par cette méthode qui fournit de plus les propriétés dynamiques et de transport puisque le temps est une variable explicite.

Les méthodes d'intégration utilisées dans les simulations par MD pour résoudre numériquement les équations du mouvement sont nombreuses [Ber86]. J'ai utilisé l'algorithme de Verlet [Ver67] pour les simulations de NPs d'or.

III.B.2. Énergie potentielle d'interaction

La pertinence du potentiel interatomique détermine la qualité des résultats des simulations.

L'énergie potentielle d'un système de N particules peut être décomposée sous la forme de termes dépendant explicitement des coordonnées de 2 particules, 3 particules, etc. appelés respectivement potentiels interatomiques de paires, de triplets, etc. Le plus simple des potentiels de paires est le potentiel de Lennard-Jones [Len24]. Les potentiels de paires ont été utilisés pour décrire les interactions dans les métaux sans que cela soit justifié théoriquement. Cette approche a connue quelques succès pour les propriétés des réseaux parfaits de certains métaux. Ses limitations apparaissent clairement quand on y incorpore des défauts. La méthode échoue généralement pour les métaux de transition (électrons d). Par exemple, si l'énergie potentielle du système se limite aux termes de paires, le calcul des constantes élastiques d'un système cubique conduit à la relation de Cauchy $C_{12} = C_{44}$. Cette relation est satisfaite avec une bonne approximation dans le cas des solides de van der Waals comme les gaz rares et parfois pour les cristaux ioniques mais est toujours fautive pour la plupart des métaux cubiques.

Depuis les années 1980s, plusieurs méthodes similaires ont été développées parallèlement pour rendre compte de la liaison métallique. Carlsson [Car90] les a regroupées sous le nom anglais de *pair-functional methods*. Les plus connues sont : l'approximation au second moment [Duc71], la méthode de l'atome immergé [Foi82, Foi93, Daw93, Vot94], le potentiel à n corps de Finis-Sinclair [Fin84, Ros89], la théorie du milieu effectif [Nør90] et le *glue model* [Erc86].

On peut faire une présentation unifiée de ces méthodes à l'aide de l'énergie potentielle :

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_i^N F_i \left(\sum_{j \neq i}^N f_j(\mathbf{r}_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \Phi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (\text{III.7})$$

F , f et Φ ainsi que leurs arguments dépendent des espèces impliquées et de la méthode particulière adoptée. Le premier terme est attractif et la fonction F qui est non linéaire donne de ce fait une contribution à n corps à l'énergie de cohésion. Le second terme regroupe les termes électrostatiques et est généralement répulsif. Les sommes sur les voisins j de l'atome i sont limitées par le rayon de coupure de f et Φ qui habituellement atteint une à cinq couches de voisins. Tous les termes ne dépendent que des distances entre atomes, il n'y a donc pas de terme angulaire dans cette approche.

Une première interprétation repose sur l'idée d'une énergie d'immersion

III. Méthodes

associée à l'immersion des atomes dans le bain d'électrons qui caractérise la liaison métallique. Elle repose sur la théorie du milieu effectif et la méthode de l'atome immergé. L'énergie de cohésion d'un atome est principalement déterminée par la densité électronique locale dans laquelle l'atome se trouve immergé. Les fonctions f_j sont vues comme les contributions des atomes voisins à la densité électronique d'un site donné. La somme sur les fonctions f_j donne une mesure de la densité électronique locale. L'énergie d'immersion F représente l'énergie associée à l'immersion d'un atome dans cet environnement d'électrons.

Une vision alternative repose sur l'approximation au second moment de la méthode des liaisons fortes qui inclut le modèle à n corps de Finis-Sinclair. Les propriétés de cohésion des métaux de transition trouvent leur origine dans l'énergie de la large bande d . De nombreuses grandeurs physiques ne dépendent pas des détails de la densité d'états de cette bande [Duc71] mais uniquement de sa largeur effective caractérisée par son second moment. Ce second moment peut s'écrire comme une somme sur les premiers voisins d'une fonction radiale. L'énergie de bande d'un atome (F_i) est alors proportionnelle à la racine carrée de ce second moment et les fonctions f_j sont reliées aux intégrales de sauts (ou d'échange). Les termes de paires (Φ) regroupent alors les termes hors structure de bandes. Dans l'approche de Finis-Sinclair, le terme à n corps est en racine carrée et le terme de paires est répulsif et du type Born-Mayer :

$$U(\mathbf{r}^N) = -\sum_i^N \sqrt{\sum_{j \neq i}^N \xi^2 \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right) \quad (\text{III.8})$$

où A , ξ , p , et q peuvent être traités comme des paramètres ajustables. r_0 n'est pas un paramètre et représente la distance entre premiers voisins. Lorsqu'on dérive les forces à partir de cette énergie potentielle, on constate qu'elles peuvent se mettre sous la forme d'une somme de paires (i,j) . Par ailleurs, la force exercée par l'atome j sur un atome i dépend également de l'environnement de chaque atome de la paire (i,j) . Pour les calculs en température, il est déconseillé de limiter les interactions aux premiers voisins. Cela introduirait des discontinuités, dans les forces et l'énergie potentielle, nuisibles au bon déroulement d'une simulation. C'est pourquoi le rayon de coupure est choisi au moins au-delà de la troisième couche de voisins.

Bien que cela ne soit pas physiquement justifié, l'extension de l'approximation

au second moment de la méthode des liaisons fortes aux métaux nobles et à leurs alliages conduit à une description satisfaisante de leurs propriétés physiques [Ack89, Loi89, Ros89].

Dans ce travail, dont le but est de simuler le comportement de NPs d'or, nous avons utilisé le potentiel à n corps de Finnis-Sinclair avec un ensemble de paramètres décrit par Rey-Losada et coll. [Rey93]. Ces paramètres ont été obtenus par un ajustement effectué sur l'énergie de cohésion, la condition d'équilibre et les modules d'élasticité à température nulle de l'or pur. Ils sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres du potentiel de Finis-Sinclair pour l'or (expression III.8)

A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_0 (nm)
0.2148	1.8235	10.49	4.239	0.28744

III.B.3. Étude de la dilatation de l'or

Dans le cadre de ma thèse, j'ai utilisé la simulation par MD pour étudier le processus de dilatation thermique d'une NP d'or sphérique quand elle subit une augmentation brutale de température de 300 K à une température supérieure au point de fusion (~1500 K). Le but est de déterminer la vitesse de dilatation de NPs d'or sphériques de différentes tailles.

La boîte de simulation est cubique et contient une seule NP sphérique. Sa taille est suffisamment grande pour que la NP puisse se dilater. Les NPs ont un diamètre d que l'on fait varier de 4 à 10 nm. La NP est initialement construite sur un réseau cristallin cfc parfait avec le paramètre de maille de l'or pur à 300 K ($a_l = 0.4078$ nm).

La simulation par MD est réalisée en deux étapes. La première étape de mise à l'équilibre à 300 K est effectuée dans l'ensemble microcanonique. Le pas de temps de la simulation vaut 2×10^{-15} s.

Dans la deuxième étape, le système initialement à 300 K est chauffé progressivement jusqu'à une température supérieure au point de fusion de l'or de 1500 K. Pour maintenir la température du système, nous utilisons le thermostat de

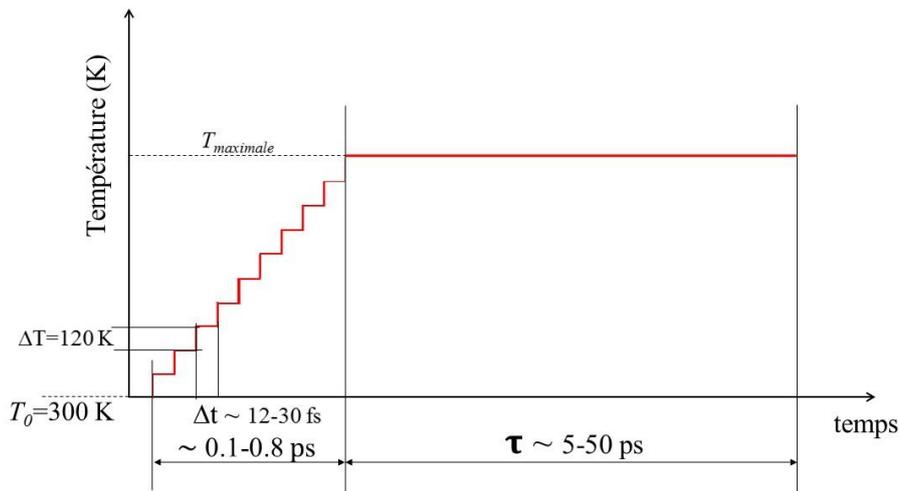


Figure III.3 : Évolution schématique de la température du système en fonction du temps dans la deuxième étape de la simulation par MD.

Nosé [Nos84, Nos86]. Tout d'abord, on choisit le temps total de chauffage pour atteindre la température maximale. L'élévation de température est réalisée par paliers de 120 K. À chaque palier, le changement de température est appliqué au système à l'aide du thermostat de Nosé et la nouvelle température est imposée et maintenue constante pendant 12 à 30 fs selon le temps total de chauffage choisi au début de la deuxième étape. Une fois atteinte, la température maximum est maintenue constante à l'aide du thermostat de Nosé pendant un temps variant de quelques ps à quelques centaines de picosecondes selon la taille de la NP et afin d'atteindre l'état d'équilibre. La figure III.3 représente l'évolution schématique de la température du système en fonction du temps dans cette étape de simulation.

III.C. Théorie analytique de Frost-Russell

Plusieurs modèles ont été développés jusqu'à présent pour comprendre l'évolution et la stabilisation dynamique d'un système sous irradiation. Ils peuvent être classés en deux catégories principales. 1) Les modèles unidirectionnels ne considèrent le transport balistique des atomes de soluté que dans une seule direction, à savoir de la NP vers la matrice hôte [Nel72, Fro82, Hei03, Wil79, Bra80, Fro81]. 2) Les modèles de *full account of forced mixing* [Mar97, Enr00, Enr03, Mar84, Bel07, Enr99, Enr01, Ye04, Ye06] considèrent que le transport balistique doit être pris en compte explicitement dans les deux directions entre la NP et la matrice. Le transport de la

matrice vers la NP est proportionnel à la concentration de soluté dans la matrice. Les deux approches convergent tant que la concentration de soluté dans la matrice reste faible. Dans ce cas, le flux d'atomes balistique de soluté à partir de la matrice vers la NP, j^- est du second ordre par rapport au flux, j^+ , des atomes éjectés balistiquement de la NP vers la matrice. Par exemple, dans le cas du nanocomposite Au-SiO₂ où la solubilité de l'or est de 10^{21} atomes cm⁻³ [Riz07c], un calcul fait par la simulation SRIM [SRIM] donne une valeur d'environ 10^{-2} pour le rapport j^-/j^+ entre ces deux flux. Notre estimation par KMC pour ce rapport est inférieure à 10^{-1} . Par conséquent, un modèle unidirectionnel est bien adapté au nanocomposite Au-SiO₂.

Dans ces conditions, nous avons opté pour une analyse approfondie des résultats expérimentaux à l'aide du modèle unidirectionnel introduit par Frost et Russell (FR) [Fro81]. Ce modèle repose sur le processus de diffusion des atomes de soluté qui ont été précédemment éjectés dans la matrice par déplacement balistique. Cela conduit à une équation de diffusion généralisée avec un terme source donné par l'irradiation. Ce modèle permet de quantifier ce processus et de déterminer quand il conduira à la dissolution complète des particules, ou à un processus de *inverse coarsening* dans lequel les petites particules croissent tandis que les grandes particules se dissolvent. Il permet également de déterminer le profil de concentration de soluté de la matrice dans l'état stationnaire, et le temps nécessaire pour atteindre cet état. Dans le cadre de ce modèle on établit une équation de diffusion pour une seule particule en tenant compte de la diffusion des atomes de soluté à partir des régions proches des plus grandes particules vers les régions proches des plus petites. La solution de cette équation donne la vitesse de dissolution d'une particule sous irradiation, dr_p/dt , qui est une grandeur essentielle pour cette étude. Dans ce qui suit, je vais décrire le modèle de FR de façon détaillée et montrer comment on obtient cette vitesse de dissolution.

Le modèle de FR, présenté sur la figure III.4, considère un ensemble de particules de rayon r_p , distantes de $2L$, et situées dans une matrice dont la concentration initiale de soluté est $C=C_0$. Après avoir été éjecté dans la matrice à partir d'une particule, un atome de soluté pourra diffuser et revenir vers la particule ou s'en éloigner, ou bien encore précipiter en une nouvelle particule. Frost et Russell ont supposé que tous les atomes sont éjectés au hasard dans toutes les directions, à une même distance fixe, R , correspondant à la plus grande distance de déplacement

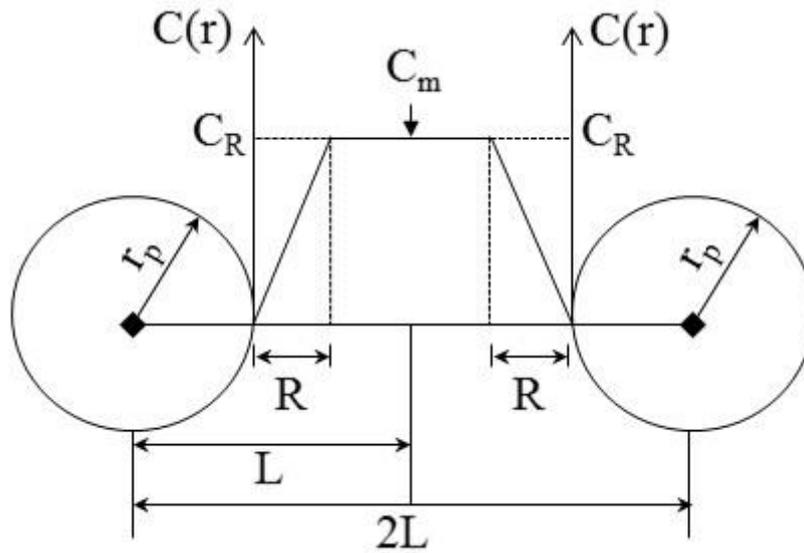


Figure III.4 : Schéma du modèle de FR

ballistique. Ceci est une approximation, mais les résultats ne changent pas si une distribution de distances de déplacement balistique a été utilisée [Fro82, Shu13]. Le terme source d'irradiation, $G(r)$, mentionné précédemment, est le nombre d'atomes de soluté éjectés de la particule vers la matrice par unité de temps. Il dépend de la distance mesurée à partir du centre de la particule, r , du rayon de la particule, r_p , et du taux de génération des atomes éjectés par déplacement balistique appelé taux balistique, S , qui à son tour est proportionnel au flux d'irradiation. Dans les mêmes conditions d'irradiation, S est une constante. Le terme source s'écrit alors :

$$G(r) = \frac{S}{4rR} \left[r_p^2 - (r - R)^2 \right] \quad (\text{III.9})$$

Pour décrire le processus d'*inverse coarsening* ou la dissolution de la particule sous irradiation, Frost et Russel divisent le système en deux régions. La première région commence à l'interface entre la particule et la matrice et s'étend sur la distance de déplacement balistique, $r_p \leq r \leq r_p + R$. La deuxième région débute au-delà, $r \geq r_p + R$. Le modèle prend donc en compte le gradient de concentration entre les particules de tailles différentes.

Dans la première région, l'équation de diffusion avec son terme source d'irradiation et les conditions aux limites s'écrivent :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D\nabla^2 C(r) + G(r) \\ C(r_p) &= C_0 \\ C(r_p + R) &= C_R\end{aligned}\quad (\text{III.10})$$

où D est le coefficient de diffusion des atomes de soluté dans la matrice.

Dans la deuxième région, le terme source est égal à zéro et ainsi :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D\nabla^2 C(r) \\ C(r_p + R) &= C_R \\ C(L) &= C_m\end{aligned}\quad (\text{III.11})$$

Il est intéressant de remarquer que la diffusion atomique joue un rôle crucial dans la dissolution de la particule, en particulier à l'interface entre les deux régions.

La résolution dans le régime stationnaire de l'équation de diffusion généralisée, qui satisfait à la condition de continuité des deux côtés de l'interface entre les deux régions, donne l'expression de C_R et C_m . Dans ces conditions, les gradients de concentration dans les première et seconde régions s'écrivent respectivement :

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p+R}^- = \frac{(C_R - C_0)r_p}{R(r_p + R)} - \frac{S}{48DR} \left(\frac{4R^2 r_p - R^3}{r_p + R} \right) \quad (\text{III.12})$$

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p+R}^+ = \frac{(C_m - C_R)L}{(r_p + R)(L - (r_p + R))} \quad (\text{III.13})$$

Les équations III.12 et III.13, qui expriment les flux atomiques des deux côtés de l'interface, doivent être égaux pour respecter la condition de continuité, ce qui donne :

$$\begin{aligned}C_R &= \left(C_m L R + C_0 r_p (L - (r_p + R)) + \frac{S}{48DR} (4R^2 r_p - R^3) (L - (r_p + R)) \right) \\ &\quad \times \frac{1}{(r_p + R)(L - r_p)}\end{aligned}\quad (\text{III.14})$$

Le flux d'atomes de soluté sortant et entrant à l'interface entre les deux régions conduit à la vitesse de changement du volume de la particule :

$$\frac{dV}{dt} = D \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p+R} 4\pi (r_p + R)^2 \quad (\text{III.15})$$

III. Méthodes

En utilisant l'équation (III.13), l'expression (III.15) devient :

$$\frac{dV}{dt} = D \frac{(C_m - C_R)L}{(r_p + R)(L - (r_p + R))} 4\pi (r_p + R)^2 \quad (\text{III.16})$$

La condition dans l'état stationnaire que $dV/dt = 0$ et $r_p = r_m$ conduit à l'expression de C_m :

$$C_m = C_0 + \frac{SR^2}{48Dr_m} (4r_m - R) \quad (\text{III.17})$$

En remplaçant C_m dans l'équation (III.16), on obtient la vitesse de changement du volume de la particule :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi L}{L - r_p} \frac{SR^3}{48} \frac{r_m - r_p}{r_m} \quad (\text{III.18})$$

Finalement, on obtient la vitesse de dissolution de la particule, dr_p/dt , sous irradiation :

$$\frac{dr_p}{dt} = \left(1 - \frac{r_p}{r_m}\right) \frac{1}{r_p^2} \frac{L}{L - r_p} \frac{SR^3}{48} \quad (\text{III.19})$$

où r_m est le rayon de la particule dans l'état stationnaire qui correspond à la concentration de soluté C_m dans la matrice, loin de la particule initiale.

IV. MÛRISSEMENTS D'OSTWALD DIRECT ET INVERSE

Le premier but est de reproduire les comportements du système expérimental, présentés dans le § II.B.3 et § II.B.4. Il s'agit de NPs immergées dans une matrice hôte de silice et irradiées par des ions Au^{2+} de 4 MeV à différentes températures. Les résultats des simulations par KMC vont tout d'abord être analysés pour validation du modèle, puis ils seront comparés aux expériences. Enfin, les modèles théoriques existants seront examinés.

IV.A. Analyse et validation du modèle de simulation

IV.A.1. Rôle de l'échange de matière

Nous nous interrogeons sur le rôle de la densité en NPs dans la matrice de silice lorsque le système est irradié.

Dans les expériences que mes simulations ont vocation à reproduire, les NPs sont assez éloignées les unes des autres, d'environ quelques centaines de nanomètres. Cette information n'est pas suffisante pour nous renseigner sur l'influence de la densité de NPs. Dans ce cas, le pouvoir d'analyse de la simulation peut nous aider à répondre à la question posée. Considérons deux systèmes de simulation différents. Le premier contient une seule NP de 4 nm de diamètre et ne prend donc pas en compte la densité en NPs. Le deuxième contient un ensemble de huit NPs de tailles différentes dont la taille moyenne est de 4 nm et dont la distribution de tailles ressemble à la distribution expérimentale. Ce système, qui sera comparé au précédent, consommera beaucoup plus de temps de calcul. Dans ces conditions, quel système choisir ?

Les simulations sont effectuées avec ces deux systèmes en faisant varier la

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

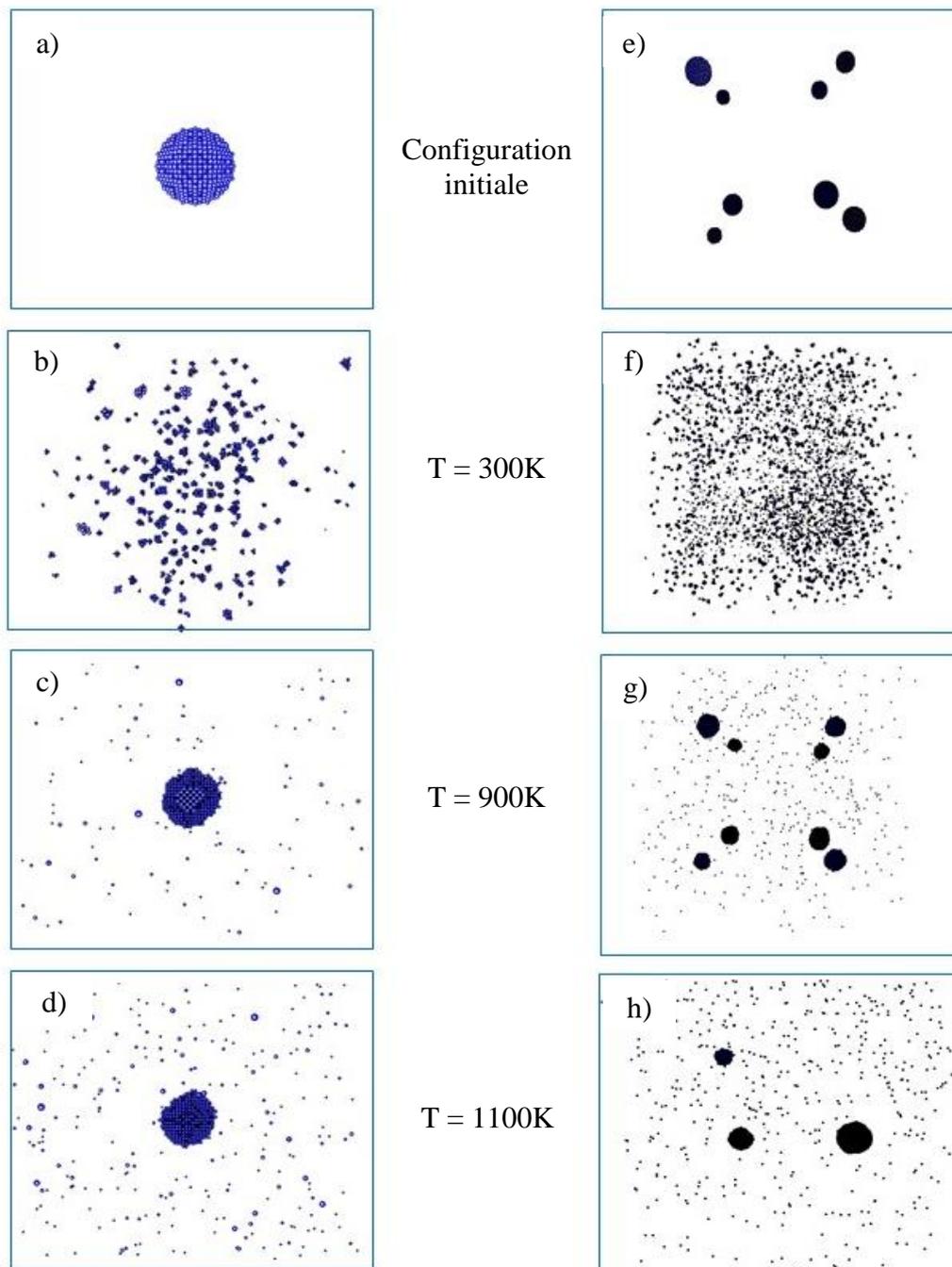


Figure IV.1 : Configurations initiales (a et e) et finales après irradiation (b-d, f-h) des systèmes d'une et de huit NPs à trois températures.

température de 300 K à 1100 K. Les autres paramètres sont indiqués dans les deux cas, i. e. $\Omega = 5 \times 10^{-5}$ et le paramètre d'Ising $J = 0.152$ eV.

La figure IV.1 présente les configurations à l'état stationnaire de simulations par KMC des deux systèmes à trois températures. À température ambiante, sur les

figures IV.1b et IV.1f, les deux systèmes évoluent vers la dissolution complète des NPs. On observe également la nucléation et la croissance d'un grand nombre de très petits précipités. Ainsi, pour cette température, les deux systèmes se comportent de la même manière.

L'évolution des deux systèmes irradiés à 900 K est montrée sur les figures IV.1c et IV.1g. On observe, dans les deux cas, que les NPs ne sont que partiellement dissoutes et que la concentration en soluté est très faible. Il en résulte la présence de très peu d'atomes de soluté ou de très petites NPs dans les deux boîtes de simulation. De plus, la taille moyenne des NPs initiales n'est que légèrement modifiée. Ainsi, nous pouvons conclure que les deux systèmes évoluent de manière similaire.

Par contre, les deux systèmes irradiés à 1100 K suivent deux voies totalement différentes. Dans le système avec une seule NP, la NP n'est que partiellement dissoute comme à 900 K. En revanche, dans le système de huit NPs, certaines des NPs croissent alors que d'autres disparaissent. À la fin de la simulation, ce système ne comporte plus que trois des NPs initiales.

La comparaison de ces résultats de simulation aux données d'expérimentales présentées dans figure II.6 nous permet de dire que la simulation avec une ou huit NPs aboutit à un accord qualitatif pour des températures comprises entre 300 K et 900 K.

La simulation décrit bien l'effet observé à 300 K, toutes les grandes NPs initiales sont remplacées par de petits précipités. Ceci peut être compris en considérant qu'à basse température la diffusivité du soluté dans la matrice est assez faible et que le transport de soluté entre les NPs est donc négligeable. Dans ce cas, chaque NP évolue indépendamment des autres et les systèmes à une ou à huit NPs donnent le même résultat.

À 900 K, la NP initiale est plus ou moins stable, et globalement le système change peu. La diffusivité du soluté compense en partie le désordre introduit par l'irradiation. Les simulations avec une ou huit NPs aboutissent au même état stationnaire.

Par contre, à haute température, seul le système de huit NPs fournit des résultats en accord avec l'expérience. Le nombre total de particules diminue, et leur taille augmente. Quant au système d'une NP, il évolue en conservant son unique NP. Le

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

coefficient de diffusion des atomes de soluté est élevé et l'échange d'atomes de soluté entre les NPs joue un rôle crucial. Dans ce cas, le système d'une NP échoue à décrire l'évolution sous irradiation.

En conclusion, l'échange de matière joue un rôle important à haute température, la densité de NPs dans la matrice doit alors être prise en compte. Le système de huit NPs est donc le mieux adapté à l'étude de l'évolution cinétique des NPs sous irradiation à différentes gammes de températures. Cependant, le système d'une NP est aussi capable de décrire le comportement de la NP à basse température. Puisque le temps de calcul est beaucoup plus élevé avec le système de huit NPs, il n'est recommandé de l'utiliser que lorsqu'il est vraiment indispensable.

IV.A.2. Influence de la cohésion

Comme il est expliqué dans la partie III.A.4.a, la valeur du paramètre d'Ising est une donnée importante du modèle. Ce paramètre représente la force de la cohésion entre les atomes d'or à la fois dans une NP d'or pure et dans la matrice hôte. Il a été obtenu en comparant la solubilité thermique de l'or dans la matrice de silice calculée par la simulation KMC aux valeurs estimées à partir de données expérimentales (voir § III.A.4b). L'erreur sur ces estimations permet de déterminer l'incertitude sur le paramètre d'Ising dans l'approximation d'un modèle aux plus proches voisins. La valeur de J varie de 0.140 eV à 0.163 eV et sa valeur moyenne vaut 0.152 eV. Il est important de remarquer que les résultats du § III.A.4.b sont donnés en fonction de $J/k_B T$. Par conséquent, un changement de la valeur de J a la même signification qu'un changement de température tandis que la valeur de la solubilité du système est toujours constante dans les simulations. Cependant, cela ne signifie pas que nous pouvons utiliser n'importe quelle valeur du paramètre d'Ising. Choisir une valeur adaptée fournira la même échelle de température que l'expérience, ce qui est important pour comprendre les résultats expérimentaux. Mais comment la choisit-on ? L'étude de la dépendance des résultats de simulation à la valeur de J , et finalement la comparaison aux résultats expérimentaux, vont nous aider à répondre à cette question.

Les simulations sont réalisées avec le système de huit NPs pour trois différentes valeurs de $J = 0.140$ eV, 0.152 eV, 0.163 eV, et en faisant varier la température

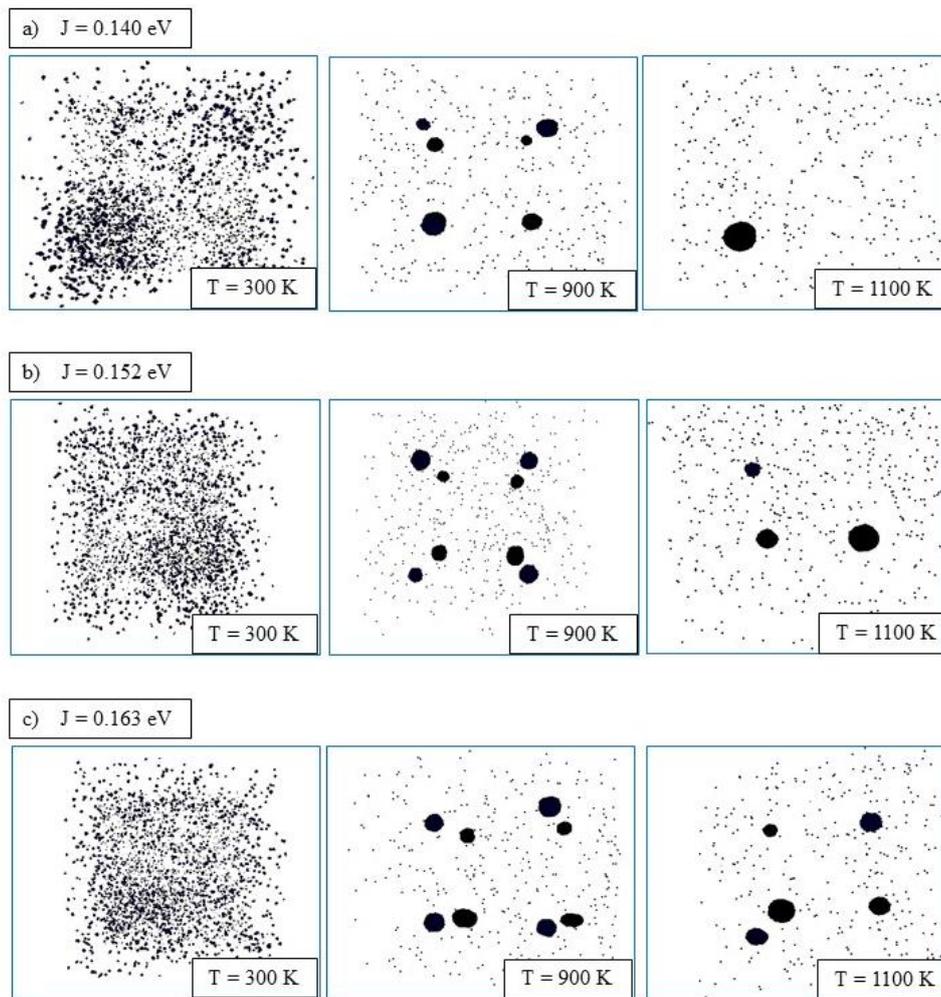


Figure IV.2 : Configurations finales obtenues avec le système de huit NPs simulé avec des paramètres d'Ising différents
 a) $J = 0.140$ eV, b) $J = 0.152$ eV, c) $J = 0.163$ eV.
 Pour chaque valeur de J , trois températures sont considérées.

$T=300$ K, 900 K et 1100 K. Les autres paramètres sont identiques comme dans le paragraphe précédent, e.g. $\Omega = 5 \times 10^{-5}$. Pour les simulations réalisées à une même température, le temps de simulation est fixé volontairement à la même valeur.

Les résultats sont présentés dans les figures IV.2a-c. Le changement de la valeur de J modifie l'échelle de température de la simulation. Cela est montré clairement sur les figures à $T=1100$ K. Après un même temps de simulation, le système avec $J=0.140$ eV ne comporte qu'une NP, au lieu de trois NPs pour $J=0.152$ eV, et de cinq NPs pour $J=0.160$ eV. Cela se passe comme si le coefficient de diffusion était plus grand ou autrement dit comme si la température du système était plus élevée. D'où, le

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

constat que plus J est petit, plus la température associée est grande.

À 900 K, le système expérimental a montré que la taille de la NP est stable et varie peu par rapport à la taille initiale, ce qui est correctement reproduit par les simulations avec $J=0.152$ eV et 0.163 eV. De plus, quand J vaut 0.140 eV, la diffusion du soluté est trop rapide, alors que pour $J=0.163$ eV, elle est trop lente. La valeur de J intermédiaire de 0.152 eV offre le meilleur compromis. Parmi les trois valeurs de J , on remarque que la valeur moyenne de 0.152 eV est bien le meilleur choix possible, car avec cette valeur, la simulation est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux présentés sur la figure II.6. Grâce à cette analyse, toutes les simulations par KMC présentées reposent sur le choix de cette valeur de J .

IV.A.3. Rôle de la force d'irradiation

Nous nous intéressons à l'évolution d'un système de NPs d'or sous irradiation qui est soumis à deux effets antagonistes, thermique et balistique. La simulation par KMC utilisant l'algorithme de BKL nous permet de simuler les deux types d'évènements, la diffusion atomique et les déplacements balistiques, en respectant la fréquence de chacun (voir § III.A.4). Par conséquent, il faut déterminer la valeur du paramètre Ω permettant de reproduire les résultats expérimentaux. Il est en effet crucial de mesurer les effets de ce paramètre sur les résultats de la simulation. Ce paragraphe est donc consacré à l'étude du rôle de la force d'irradiation sur le comportement du système simulé.

Les simulations sont effectuées en faisant varier Ω qui définit le poids des effets balistiques par rapport aux effets thermiques. Pour chaque valeur de Ω , on fait également varier la température de 300 K à 900 K afin de moduler les effets thermiques. Comme il a été montré précédemment (§ IV.A.1), le système d'une NP décrit très bien le comportement du système dans cette gamme de températures. Par conséquent, ces simulations ont été réalisées avec une seule NP d'une taille initiale de 4 nm de diamètre. Les autres paramètres sont identiques à ceux utilisés dans les simulations précédentes, e.g. $J = 0.152$ eV.

L'évolution de la taille moyenne de la NP dans l'état stationnaire en fonction de $1/T$ est montrée sur la figure IV.3. La courbe expérimentale correspondante y est

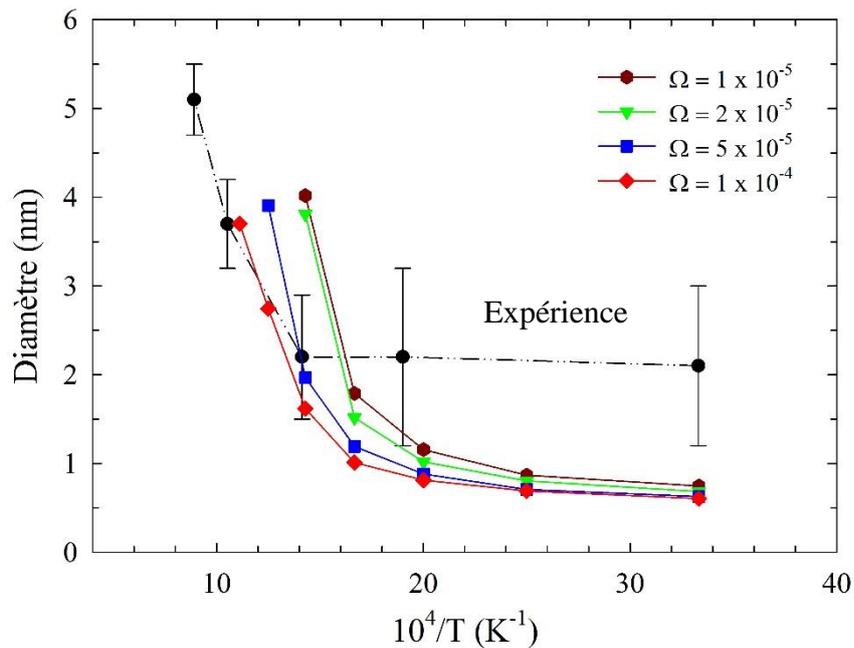


Figure IV.3 : Évolution de la taille finale moyenne du système simulé en fonction de la température pour différentes valeurs de Ω , comparée au résultat expérimental.

également présentée. Pour une température donnée, plus Ω est grand, plus les effets d'irradiation sont importants tandis que les effets thermiques ne changent pas. Il en résulte que la taille finale est plus petite. En fait, aux basses températures, la diffusion thermique est très faible et varie peu avec la température. Lorsqu'on fait alors varier Ω , le rapport entre les deux effets balistiques et thermiques change mais l'effet d'irradiation change peu. Ainsi, la taille finale aux basses températures varie très peu. Par contre, quand la température augmente, le coefficient de diffusion des atomes augmente exponentiellement, ce qui conduit à une grande diversité de tailles finales de la NP pour les différentes valeurs de Ω .

En résumé, le paramètre Ω permet de choisir le poids de l'irradiation par rapport aux effets thermiques qui sont connus à toute température. Ainsi, il est responsable de la taille moyenne finale de la NP irradiée. Plus Ω est grand, plus l'irradiation est importante et plus la taille finale est petite.

Dans la suite de ce chapitre, la valeur de Ω est fixée à 5×10^{-5} afin de reproduire la taille de NPs dans l'état stationnaire obtenue expérimentalement à 700 K (figure IV.3).

IV.B. Caractérisation de l'évolution des NPs sous irradiation

L'évolution d'un ensemble de NPs dans une solution solide sursaturée peut être caractérisée par le changement avec la fluence de la taille moyenne des NPs, de leur densité et de la distribution de leurs tailles. Pour accéder à ces grandeurs, des simulations par KMC sont effectuées avec un système de NPs d'or sphériques irradiées en faisant varier la température de 300 K à 1100 K. Par conséquent, on a besoin du système de huit NPs. Ce système contient finalement huit NPs dont la taille varie de 2 nm à 8 nm de diamètre avec une taille moyenne de 4 nm, reproduisant ainsi la distribution expérimentale. Les résultats des simulations sont présentés ci-dessous.

IV.B.1. Évolution de la taille des NPs

L'évolution de la taille des NPs obtenue par la simulation est montrée sur la figure IV.4. Chaque point de cette figure représente la taille moyenne des NPs du système calculée à intervalles réguliers au cours de la simulation. Nous voyons très clairement que trois comportements apparaissent.

À 300 K, les NPs sont entièrement dissoutes alors que se produit la précipitation de satellites autour des NPs initiales. **La taille moyenne du système diminue toujours.** Au bout d'un temps très court, correspondant à environ 10^7 pas de KMC, tout le système atteint une **même taille stationnaire** d'environ 1 nm de diamètre. Ce comportement est qualitativement en accord avec l'expérience (figure II.7). Par contre, la taille moyenne finale obtenue par simulation est deux fois plus petite que la valeur expérimentale qui vaut environ 2 nm. La raison principale est la différence des populations de NPs (y compris les distributions de tailles) entre la simulation et l'expérience. Le système simulé est limité à un nombre de huit NPs, très éloigné des conditions expérimentales. Dans l'analyse que nous avons effectuée, un changement important de la taille de l'état stationnaire a été observée lorsque l'on fait varier le nombre de NPs. Ainsi, il varie de 0.5 nm à 1 nm quand le système passe respectivement d'une à huit NPs. En augmentant le nombre de NPs bien au-delà de huit, on augmenterait également la taille dans l'état stationnaire qui se rapprocherait alors de la valeur expérimentale de 2 nm. Par conséquent, cela signifie que **l'échange d'atomes de soluté entre les différentes NPs du système joue un rôle important, même à**

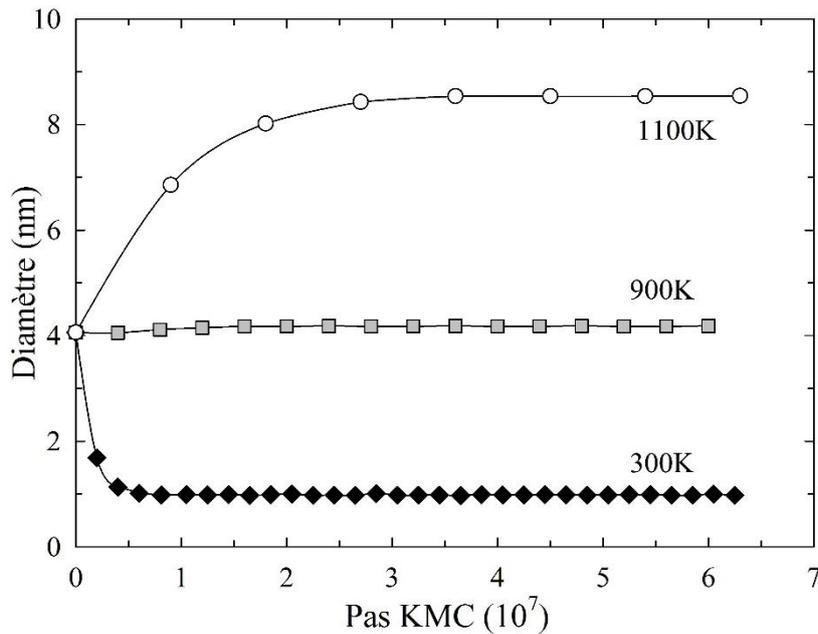


Figure IV.4 : Évolution de la taille moyenne des NPs de 4nm en fonction du pas de KMC. À 300 K, 900 K et 1100 K, un pas KMC vaut respectivement 0.365 s, 3.96×10^{-3} s et 3.04×10^{-4} s.

basse température. Malheureusement, le temps de calcul a limité notre capacité à augmenter ce nombre de NPs. La deuxième raison, moins importante que la précédente, est que la valeur de la taille de l'état stationnaire dépend également du rapport entre la fréquence balistique et la fréquence de diffusion, Ω . Plus Ω est grand, plus la taille de l'état stationnaire est petite à 300 K. Comme mentionné dans le § IV.A.3, la valeur de Ω a été choisie afin de retrouver la taille expérimentale de l'état stationnaire à 700 K, mais un tel accord ne peut pas être obtenu simultanément à toutes les températures avec la même valeur de Ω .

À 900 K, les NPs sont légèrement touchées par l'irradiation. **La taille moyenne du système est toujours à peu près égale à la taille moyenne initiale.** Les résultats de la simulation et de l'expérience montrent, tous deux, que le système reste dans un état stable tout au long de l'irradiation.

Enfin, à 1100 K alors que certaines NPs se dissolvent, l'une des NPs continue de croître. **La taille moyenne du système augmente toujours.** C'est en accord qualitatif avec ce qui a été présenté pour l'expérience. Bien que l'état stationnaire n'ait pas été obtenu au cours de l'expérience, il est atteint pendant la simulation au bout

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

d'un temps très long, environ 3×10^7 pas de KMC qui correspond à une fluence de 3×10^{16} ions cm^{-2} . Cette dernière fluence est plus petite que la valeur expérimentale, car notre système de simulation est plus petit que celui de l'expérience. À la fin de la simulation, le système a une taille moyenne qui vaut 8.5 nm de diamètre et est stationnaire avec une seule NP sur les huit NPs initiales.

IV.B.2. Évolution de la densité des NPs

La densité de NPs est définie par le nombre de NPs par unité de surface de la boîte de simulation. Avant irradiation, la densité initiale du système simulé est proche de la valeur expérimentale obtenue par TEM. Après irradiation, le nombre de NPs de diamètres supérieurs à 0.9 nm est calculé à l'état stationnaire dans la configuration finale de la simulation à chaque température. Cette grandeur est ensuite normalisée à la densité du système initial, donc la valeur de la densité initiale vaut un.

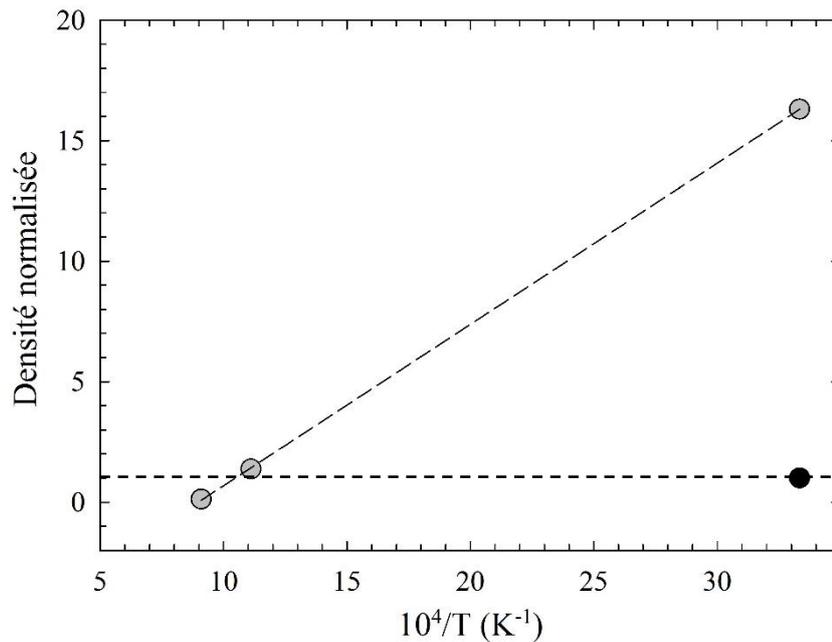


Figure IV.5 : Évolution avec la température de la densité de NPs de diamètres supérieurs à 0.9 nm. Le cercle noir représente la densité initiale de la simulation.

La figure IV.5 montre l'évolution de la densité des NPs avec la température, en faisant varier cette dernière de 300 K à 1100 K. Nous observons qu'à 300 K les NPs initiales sont dissoutes ; la nucléation et la croissance conduisent à la formation de nombreux petits précipités. Ainsi, **la densité normalisée de NPs est très supérieure**

à un. Par contre, à 1100 K certaines des NPs initiales peuvent croître et devenir plus grandes, tandis que d'autres se dissolvent et disparaissent. Il en résulte que **la densité est inférieure à un. À 900K, la densité reste à un**, le nombre total de NPs du système ne change pas lorsqu'on irradie.

Ces résultats de simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux de la figure II.8. Cependant, à basse température, la valeur simulée de la densité de NPs est beaucoup plus élevée que la valeur expérimentale, ce qui peut être compris en considérant le rôle des précipités dans le calcul de la densité. Pour la même quantité de matière, plus la taille des précipités est petite, plus leur nombre est élevé, ce qui conduit donc à l'augmentation de la densité.

IV.B.3. Évolution de la distribution de tailles

La distribution de tailles des NPs d'or de 4 nm de diamètre sous irradiation en fonction de la température est illustrée par la figure IV.6. L'histogramme est construit en divisant le diamètre en intervalles de 0.5 nm. L'axe des ordonnées représente la fréquence de NPs obtenue par la simulation pour chaque intervalle de tailles. Toutes les simulations commencent avec la distribution initiale présentée dans la figure IV.6a qui ressemble à celle de l'expérience.

Après irradiation à la température ambiante, figure IV.6b, la distribution **se resserre et se déplace vers les petites tailles**. Lorsque la température augmente, à 900 K, figure IV.6c, elle est **plus étroite mais son maximum se situe toujours à la même position**. En fait, on voit qu'il y a une redistribution de matière de la plus grande NP vers les autres. La taille moyenne ne change pas. Il n'y a pas de précipitation à cette température, le système est globalement stable. Ces résultats sont totalement en accord avec les résultats expérimentaux présentés par la figure II.9. À 1100 K, lorsque la distribution expérimentale devient très resserrée et déplacée vers les plus grandes tailles, la simulation montre par la figure IV.6d une seule population située à 8.5 nm de diamètre. Grâce à la simulation, on sait qu'après irradiation à haute température, toutes les petites NPs ont disparues, toute la matière du système est redistribuée pour ne former qu'une seule NP.

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

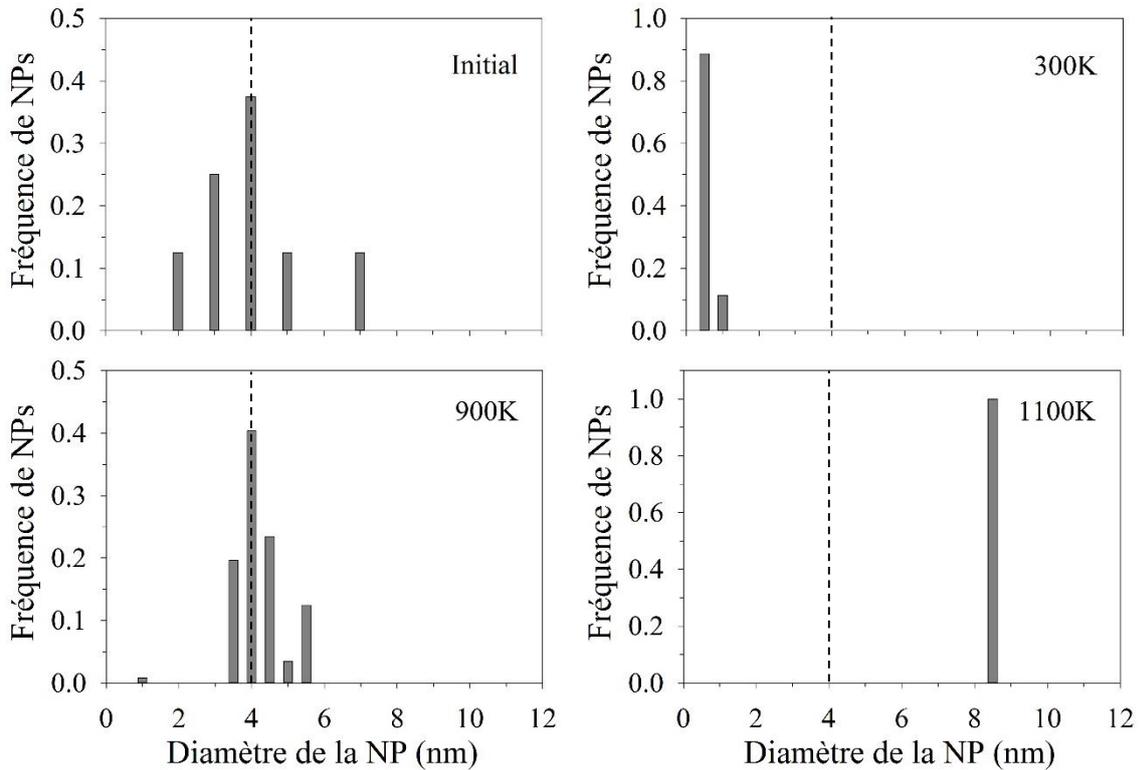


Figure IV.6 : Évolution de la distribution de tailles des NPs de 4 nm en fonction de la température.

En résumé, dans cette partie, la simulation par KMC a réussi à caractériser l'évolution d'un ensemble de NPs immergées dans une matrice hôte de silice sous irradiation dans le régime nucléaire des ions lourds à différentes températures. Les résultats obtenus sont en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux. Il existe cependant des différences entre la simulation et l'expérience qui sont toutes comprises et expliquées. Ces simulations permettent donc de reproduire le comportement expérimental et nous les utiliserons pour une étude plus approfondie des propriétés du système.

IV.C. Discussion

L'évolution de la diffusivité sous irradiation en fonction de la température, $D^I(T)$, déterminée expérimentalement (voir § II.B.3) et utilisée lors des simulations, joue un rôle crucial dans l'interprétation des résultats.

Au-dessus de 900 K, $D^I(T)$ approche la courbe thermodynamique, D^{th} . Par

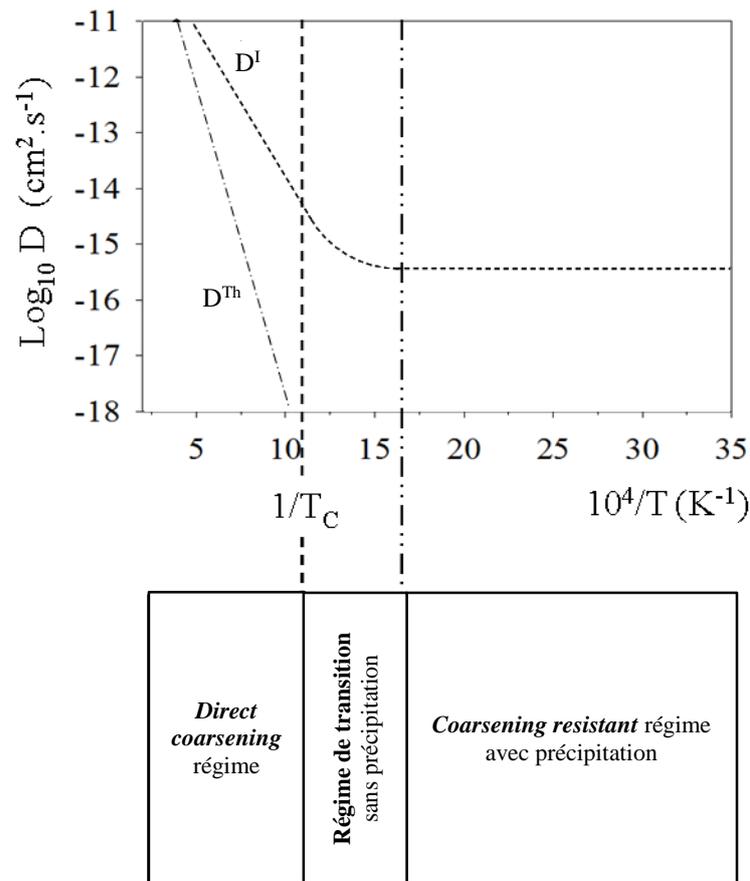


Figure IV.7 : Coefficient de diffusion expérimental de l'or dans la matrice de silice dans les conditions thermiques, D^{th} , et sous irradiation, D^I .

conséquent, les effets thermiques dominent les effets d'irradiation. Dans ce régime le système évolue dans un régime de mûrissement d'Ostwald classique (direct coarsening), où les grandes NPs sont énergétiquement plus stables que les petites. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation de la taille moyenne des NPs, la diminution de leur densité ainsi que par le déplacement de la distribution vers les grandes tailles. Cette évolution est correctement décrite par les modèles existants du mûrissement Ostwald [Rat02, Bal05].

En-dessous de 600 K, $D^I(T)$ est constant et prend une valeur supérieure à la valeur thermodynamique, D^{th} . Cela est une signature du fait que les effets balistiques dominent les effets thermiques. Dans ce régime, les NPs évoluent vers un état stationnaire avec une taille moyenne plus petite que la taille initiale. Le système évolue donc dans un régime résistant au mûrissement d'Ostwald (*resistant against coarsening*) où les petites NPs sont cinétiquement plus stables que les grandes. Ce

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

régime est caractérisé par la dissolution partielle des NPs associée à une augmentation de leur densité, et à une réduction de la dispersion de la distribution de tailles.

Dans la gamme de températures de 600 à 900 K, l'évolution avec la température de $D'(T)$ indique que le système se trouve dans un régime où les effets thermiques et les effets balistiques sont comparables. Nous observons ici une transition entre les régimes *direct coarsening* et *coarsening resistant*. Ce régime intermédiaire est caractérisé par le fait que la taille des NPs, leur densité et leur distribution de tailles ne sont que légèrement affectées par l'irradiation. Elles évoluent dans un état stationnaire où les flux thermiques et balistiques se compensent. Dans ce régime, l'irradiation permet à la matière d'être redistribuée parmi les NPs présentes tandis que la précipitation ne se produit pas.

L'évolution du système irradié à différentes températures, par simulation et expérimentalement, peut être résumée par le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Évolution du système irradié à différentes températures.

Température	Taille des NPs	Densité de NPs	Distribution des NPs
< 600 K	↓	↑	←
600 - 900 K	↔	↔	↔
> 900 K	↑	↓	→

Nos résultats vont maintenant être utilisés pour tester les modèles théoriques développés pour décrire l'évolution d'un ensemble de NPs sous irradiation. Ils peuvent être classés en deux catégories principales : les modèles balistiques unidirectionnels et les modèles de *full account of forced mixing*.

IV.C.1. Comparaison avec les modèles unidirectionnels

Les modèles balistiques unidirectionnels reposent sur l'hypothèse que les déplacements balistiques ne se produisent que dans une seule direction, à savoir de la NP vers la matrice [Nel72, Fro82, Hei03, Wil79, Bra80, Fro81]. L'évolution des NPs peut être obtenue en résolvant l'équation de diffusion généralisée avec un terme source balistique, $G(r)$:

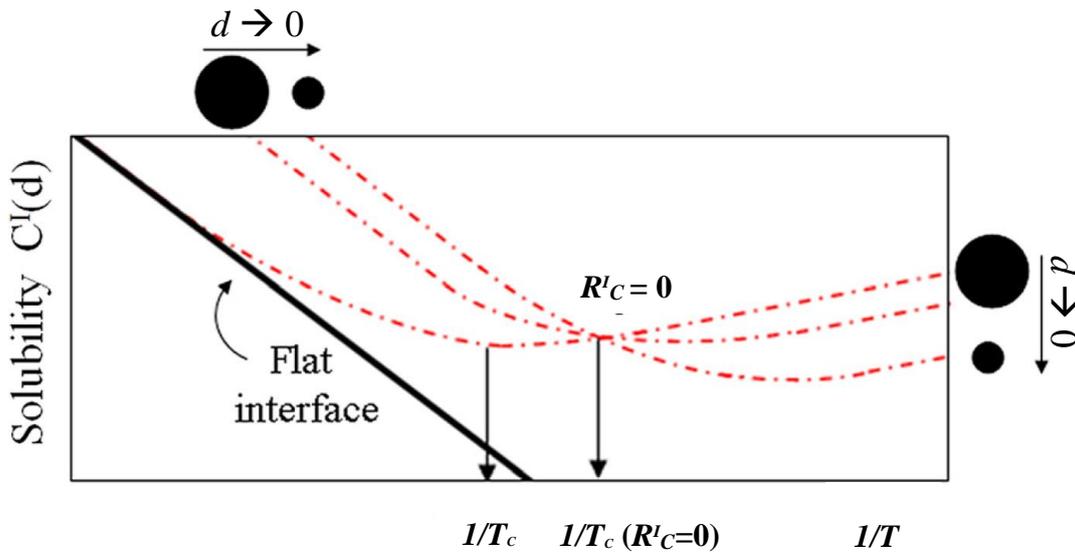


Figure IV.8 : Évolution (courbes en pointillés) de la concentration de soluté dans l'état stationnaire sous irradiation en fonction de la température prédite par l'équation (IV.2) pour différents diamètres de NPs, d . La ligne épaisse montre la solubilité thermodynamique pour une interface plane. Les flèches indiquent la température critique T_c définie par l'équation (IV.3) et celle correspondant à la condition $R^l_C = 0$.

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t) + G(\vec{r}, t) \quad (IV.1)$$

où C est la concentration de soluté et D est le coefficient de diffusion. Le terme source $G(r)$ permet de déterminer la distribution spatiale des déplacements balistiques en fonction de la distance r à la surface de la NP. Cette approche a été mise en œuvre pour la première fois par Nelson et coll. dans les années 1970 pour rendre compte de la stabilisation sous irradiation des précipités de Ni_3Al dans les alliages Ni-Al irradiés avec des ions nickel de 100 keV [Nel72]. Récemment, ce modèle a été amélioré par Heinig et Strobel (HS) en considérant, dans le terme source G , une fonction exponentielle décroissante pour décrire la distribution spatiale des distances, r , de déplacements balistiques. La solubilité sous irradiation, $C^l(r_p)$, est alors obtenue par résolution de l'équation (IV.1) et sa solution s'écrit [Hei03] :

$$C^l(r_p) = C^l_\infty \left(1 + \frac{R^l_C}{r_p} \right) \quad (IV.2)$$

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

où C_{∞}^I est la solubilité sous irradiation à l'interface plane NP-matrice, R_c^I est la longueur de capillarité sous irradiation, et r_p est le rayon de la NP.

En utilisant la longueur de capillarité sous irradiation, R_c^I , comme paramètre clé, le modèle de HS prédit l'existence de deux régimes: 1) lorsque $R_c^I > 0$ le système évolue dans un régime de type mûrissement Ostwald direct (*direct coarsening*) et 2) lorsque $R_c^I < 0$ le système évolue dans un régime de type *coarsening resistant*. Le dernier régime est supposé avoir lieu sans précipitation et a été nommé mûrissement d'Ostwald inverse. Jusqu'à présent, ce régime n'avait jamais été complètement caractérisé. En particulier, la suppression de la précipitation. Notre étude fournit la première preuve expérimentale de son existence. En outre, un traitement analytique de l'équation (IV.2) couplé à notre simulation par KMC prédit l'existence d'un deuxième régime de type *coarsening resistant* dans lequel la précipitation peut se produire [Str99]. Ce régime a été nommé mûrissement d'Ostwald inverse avec précipitation. Notre simulation a finalement permis de l'observer et de le caractériser complètement.

Tableau IV.2 : C_0 et E_s sont le terme pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans l'expression de la solubilité d'équilibre, $C_{\infty} = C_0 \exp(-E_s/k_B T)$. D_0 et E_a sont le terme pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans l'expression du coefficient de diffusion, $D(T) = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, q et λ sont la mixing rate et la mixing length.

C_0	E_s	D_0	E_a	q	λ	φ
atomes cm^{-3}	eV	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	eV	cm^{-1}	cm	ions $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
1.6×10^{23}	0.97	5×10^{-8}	1.1	8.617×10^{-5}	7×10^{-8}	3.12×10^{12}

Dans le modèle de HS, la température critique de transition, T_c , peut être obtenue à partir de la condition $R_c^I = 0$. Cependant, dans la réf. [Hei03] cette valeur est déterminée au minimum de la solubilité sous irradiation, comme indiqué sur la figure IV.8. Elle s'écrit alors :

$$T_C = \frac{E_a + E_s}{k_B \ln \left(\frac{C_0 D_0 E_s}{q \lambda^2 \varphi E_a} \right)} \quad (\text{IV.3})$$

où C_0 et E_s sont le terme pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans l'expression de la solubilité d'équilibre, $C_\infty = C_0 \exp(-E_s/k_B T)$. En outre, D_0 et E_a sont le terme pré-exponentiel et l'énergie d'activation dans l'expression du coefficient de diffusion, $D(T) = D_0 \exp(-E_a/k_B T)$, tandis que q et λ sont la *mixing rate* et la *mixing length*. Enfin, φ est le flux d'ions. Cette approximation conduit à une surestimation de T_C . En effet, en utilisant les valeurs du tableau IV.2 nous obtenons $T_C = 1151$ K, qui est d'environ 250 K plus grande que la valeur expérimentale obtenue avec la condition $R_C^I = 0$, $T_C^{exp} = 900$ K.

IV.C.2. Comparaison aux modèles de Full account of forced mixing

Dans les modèles de *full account of forced mixing*, le transport balistique des atomes de soluté est explicitement pris en compte non seulement de la NP vers la matrice mais également de la matrice vers la NP [Mar97, Enr00, Enr03, Mar84, Bel07, Enr99, Enr01, Ye04, Ye06]. Cette approche d'abord introduite par Martin [Mar97, Mar84, Bel07] repose sur l'hypothèse que les déplacements balistiques sont aléatoires et n'ont lieu qu'entre plus proches voisins. Cette dernière hypothèse néglige les déplacements aux longues et moyennes distances. Le résultat principal de ce modèle est la définition d'un critère décrivant la stabilité d'un système sous irradiation et d'une température effective. Cela signifie que diagramme de phase dynamique dans l'état stationnaire pour le système sous irradiation est obtenu à partir du diagramme de phases hors irradiation par remplacement de la température par une température effective plus élevée. Le modèle de température effective prédit l'existence de deux régimes pour un alliage binaire sous irradiation, c'est-à-dire la séparation de phases macroscopique et la solution solide. Ce modèle a ensuite été amélioré par Enrique et Bellon en considérant les échanges balistiques sur des distances arbitraires [Enr00, Enr03, Enr99, Enr01]. Comparé au modèle de Martin, le modèle de Enrique et Bellon prédit l'existence d'un état supplémentaire, appelé *compositional patterning* [Enr03, Ye04, Ye06], dans lequel les deux phases coexistent sur une échelle finie de longueur. Par exemple, dans le cas d'un alliage binaire on trouve une phase avec des NPs

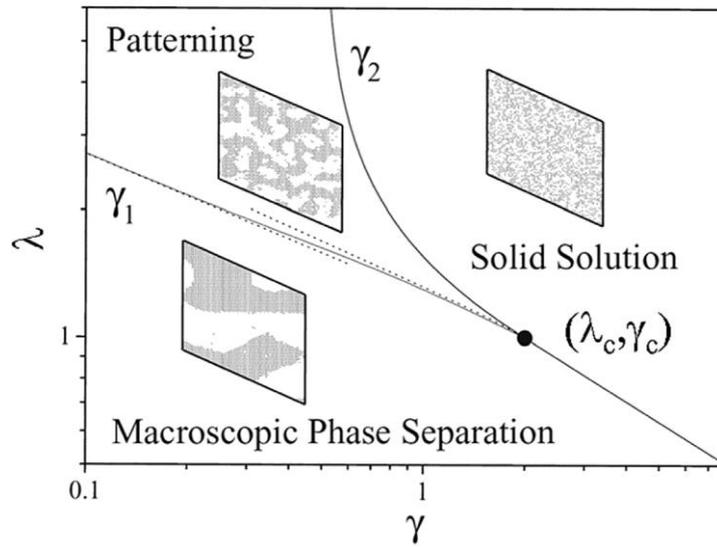


Figure IV.9 : Diagramme de phases dynamique pour un alliage irradié. Les états stationnaires sont illustrés en fonction de la mixing length, λ , (normalisée par l'épaisseur interfaciale d'équilibre) et le reduced forcing parameter, γ . [Enr00]

dispersées. Le diagramme de phases dynamique correspondant est donné par la figure IV.9. La validation expérimentale de la prédiction d'un *patterning* ordonné induit par irradiation a été récemment rapportée par Krasnochtchekov et coll. dans des alliages Cu-Co irradiés par des ions Kr [Kra05]. Les auteurs ont constaté que la stabilisation induite par des précipités de taille finie se produit uniquement dans une gamme spécifique de températures d'irradiation. En outre, l'alliage s'homogénéise à basse température tandis que de gros précipités apparaissent à haute température. Les prédictions du modèle de Enrique et Bellon, éventuellement combinées à des simulations par KMC, ont été comparées à nos résultats expérimentaux. Il en résulte les conclusions qui suivent.

1) Le modèle de Enrique et Bellon a été développé pour un alliage binaire avec une chaleur de mélange positive. Il prédit l'existence de trois régimes stabilisés sous irradiation : séparation macroscopique de phases, structuration par *compositional patterning*, et la solution solide. Dans ce contexte, le nanocomposite Au-SiO₂ est équivalent à une solution binaire de miscibilité faible ou nulle. Expérimentalement, la solubilité de l'or dans la silice sous irradiation (par des ions Au de 4 MeV) a été estimée à environ 2.8 atomes nm⁻³ [Riz07]. La densité des atomes d'or qui sont déplacés balistiquement dans la matrice de silice peut être estimée en utilisant le code

SRIM [SRIM] et la procédure développée dans la réf. [Hei03]. Pour une NP de 4 nm de diamètre, à une distance de relocalisation de $\lambda = 0.7$ nm, on obtient 2×10^2 reculs $\text{ion}^{-1} \text{nm}^{-3}$. Il est donc, en principe, impossible d'obtenir une solution solide homogène. Seulement deux régimes doivent exister, la séparation de phase macroscopique et la formation du *compositional patterning*. Cette hypothèse semble être confirmée par les résultats expérimentaux de Bello et coll. [Bel04]. Ils observent en effet la formation de satellites d'au autour de NPs d'un alliage Au-Ag irradiées par des ions He de 25 keV.

2) Le modèle de Enrique et Bellon indique que la condition nécessaire pour le *patterning* est que la distance λ dépasse une valeur critique, λ_c , dans la gamme d'une distance de plus proches voisins estimée à 0.28 nm pour l'or [Enr01]. Pour l'irradiation avec des ions d'or de 4 MeV, la valeur de λ calculée par SRIM vaut 0.7 nm et se situe dans la gamme prévue par le modèle de Enrique et Bellon.

3) Le modèle de Enrique et Bellon ne prédit pas l'existence de deux régimes différents pour la structuration par *compositional patterning*.

IV.D. Conclusions

La simulation par KMC est venue en complément de l'expérience dans l'étude de la stabilité du nanocomposite Au-SiO₂ sous irradiation prolongée. L'évolution cinétique des NPs enfouies a été complètement caractérisée dans l'intervalle de températures de 300 K à 1100 K.

Au-dessus de 900 K, le nanocomposite évolue selon un régime de mûrissement d'Oswald (*direct coarsening*) dans lequel les plus grandes NPs croissent au dépend des plus petites. Les effets thermiques sont alors dominants sur les effets balistiques.

Pour des températures inférieures à 600 K, le système se trouve dans un régime résistant au mûrissement d'Oswald. C'est le régime de mûrissement d'Oswald inverse (*coarsening resistant*) qui correspond à la dissolution partielle des NPs initiales et à la nucléation et croissance de nouveaux précipités. Dans ce cas, les effets balistiques sont dominants et la diffusivité est indépendante de la température. Le système évolue jusqu'à un état stationnaire caractérisé par une taille unique de NPs (distribution étroite).

IV. Mûrissement d'Ostwald direct et inverse

Pour des températures entre 600 K et 900 K, nous avons identifié un régime intermédiaire pour lequel les effets balistiques et thermiques se compensent. Dans ce régime la précipitation est supprimée et les atomes de soluté sont redistribués parmi les NPs existantes.

Les modèles unidirectionnels et bidirectionnels permettent de retrouver le régime de mûrissement d'Ostwald direct et le régime de mûrissement d'Ostwald inverse mais sans précipitation dans l'approche unidirectionnelle. Le régime intermédiaire est toujours absent des prédictions

L'accord qualitatif obtenu entre les résultats de la simulation et de l'expérience a permis de valider le modèle de KMC. Grâce à cette validation, les simulations suivantes seront effectuées en toute confiance et pourront jouer leur rôle prédictif.

V. DISSOLUTION SOUS IRRADIATION

Dans les nanocomposites métal-verre, les caractéristiques des NPs métalliques comme leur taille ou leur forme jouent un rôle sur leurs propriétés optiques non linéaires, et aussi sur les applications en nanoélectronique. Ainsi, pour améliorer le contrôle de la fabrication utilisant l'irradiation, une meilleure compréhension de la dissolution des NPs sous irradiation à température ambiante serait très utile.

Les résultats expérimentaux de la dissolution de NPs sous irradiation à 300 K déjà présentés dans le § II.B.5, montrent (figure V.1) une dépendance avec la taille des NPs. Deux tendances sont observées : pour les grandes NPs (48 et 94 nm de diamètre), les courbes de dissolution sont des fonctions linéaires de la fluence, alors que pour les petites NPs (4, 15 et 25 nm de diamètre), elles sont des fonctions exponentielles décroissantes de la fluence. Ces résultats suggèrent l'existence de deux régimes de dissolution différents qui n'ont encore jamais été rapportés dans la littérature, mais les points expérimentaux sont peu nombreux et la fluence maximum ne permet pas d'atteindre l'état stationnaire pour les grandes NPs. Dans ces conditions, il serait utile de réaliser une étude approfondie par simulation numérique et par une approche théorique. Dans ce chapitre, la simulation et la théorie vont être utilisées comme deux outils indépendants et complémentaires pour traiter ce problème.

V.A. Simulations par Monte Carlo Cinétique

Dans le chapitre IV, la simulation KMC a réussi à caractériser l'évolution cinétique des NPs sous irradiation à différentes températures. Au-dessus de 900 K, le phénomène de mûrissement d'Ostwald se produit, alors qu'en-dessous de 600 K nous observons la dissolution de la NP. Dans cette partie, des simulations par KMC sont effectuées pour étudier de façon détaillée la dissolution de NPs de différentes tailles

V. Dissolution sous irradiation

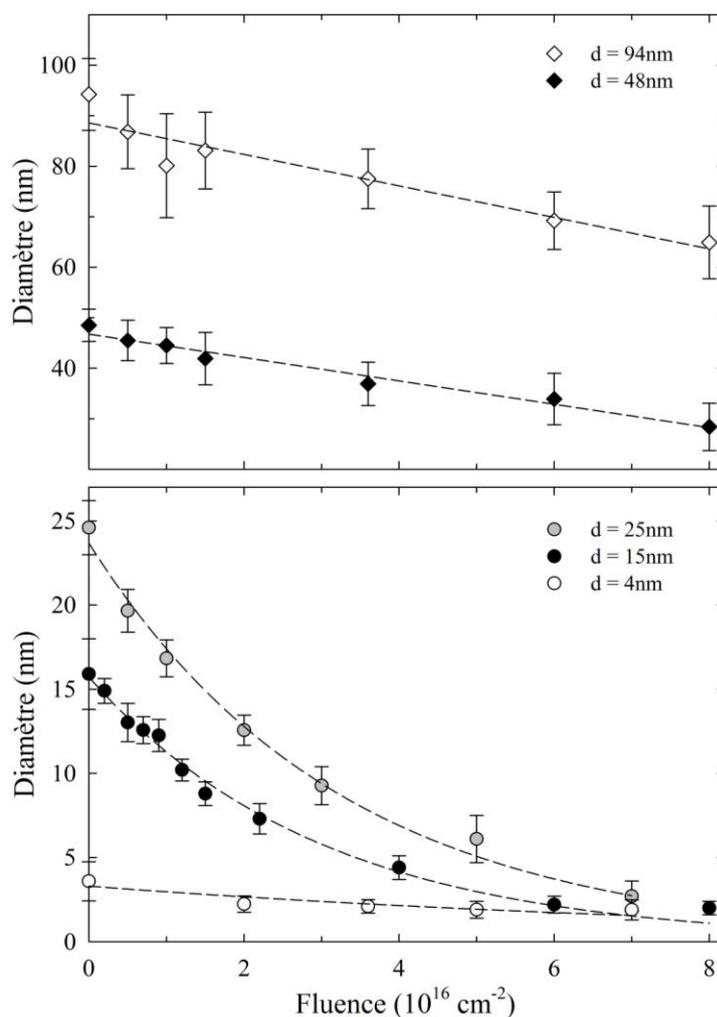


Figure V.1 : Évolution expérimentale de la taille des NPs en fonction de la fluence d'irradiation par des ions d'or de 4 MeV à 300 K pour cinq diamètres initiaux. Les lignes en tiretés sont des guides visuels.

sous irradiation à 300 K. Le but principal des simulations est de corroborer l'existence des deux régimes de dissolution notamment par le calcul de grandeurs qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Ces simulations sont destinées à n'être utilisées que d'une manière qualitative. En effet, la comparaison directe de la simulation et de l'expérience ne serait pas pertinente, car le modèle sur lequel repose la simulation n'est pas assez réaliste pour donner des résultats quantitatifs précis.

Dans le § IV.A.1, j'ai présenté deux systèmes de simulation avec leurs avantages et aussi leurs limitations. Pour caractériser tous les régimes, qu'ils soient dominés par

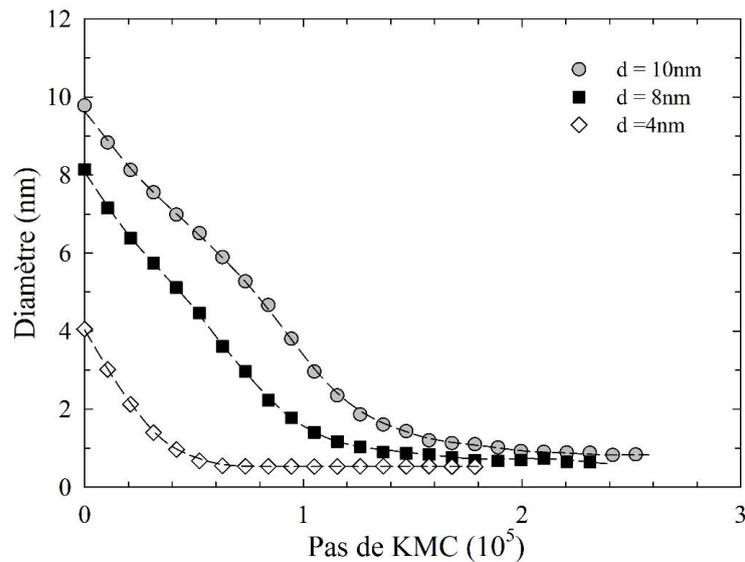


Figure V.2 : Évolution simulée de la taille des NPs sous irradiation à 300 K en fonction du pas de KMC pour trois diamètres initiaux. Chaque pas de KMC correspond à 0.365 s.

les effets thermiques ou par les effets d'irradiation, le système de huit NPs était nécessaire. Par contre, si l'on ne veut simuler que la dissolution sous irradiation à 300 K, le système d'une NP est vraiment optimal. Il prend beaucoup moins de temps de calcul et donne le bon comportement du système, notamment la dissolution de la NP, la précipitation de nouveaux satellites et une taille stationnaire unique. Pour ces raisons mais aussi afin de pouvoir traiter rapidement plusieurs cas de NPs de tailles plus grandes que 4 nm, toutes les simulations présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec le système composé d'une seule NP.

Nous avons effectué des simulations de plusieurs tailles de NPs, afin de comparer leur comportement, d'identifier les caractéristiques communes qu'ils pourraient partager et pour tirer des conclusions sous la forme de principes généraux. Les tailles initiales de 4, 8 et 10 nm choisies pour les NPs et correspondant à 8, 16 et 20 fois la taille stationnaire obtenue par simulation, semblent être suffisamment grandes pour permettre de suivre toutes les étapes de l'évolution du processus de dissolution. Finalement, la légitimité de ce choix pourra être vérifiée *a posteriori*. Les paramètres du modèle, comme le paramètre d'Ising (J), la *mixing length* (λ), etc., ont les mêmes valeurs que dans le chapitre IV. Par contre, cette fois le paramètre Ω vaut 1.3×10^{-3} afin de reproduire la vitesse de dissolution expérimentale initiale de la

V. Dissolution sous irradiation

NP de 4 nm de diamètre.

La dissolution complète des NPs a été réalisée jusqu'à l'état stationnaire par simulation de KMC et les résultats sont présentés sur la figure V.2. Ces résultats montrent qu'elles se dissolvent rapidement aux temps courts, et que les courbes de dissolution sont des fonctions linéaires du pas de KMC. Pour des temps plus longs, la NP initiale se dissout plus lentement, la dissolution enrichit de plus en plus la matrice en soluté (atomes d'or) et de nombreux petits précipités satellites apparaissent dans la matrice. Les courbes correspondantes sont des fonctions exponentielles décroissantes du pas de KMC. Plus la NP est grande, plus le temps de dissolution est long. En fait, ceci est dû au nombre total d'atomes éjectés qui est proportionnel à la taille de la NP initiale [Riz07b], alors que le flux d'atomes n'en dépend pas. Ainsi, les grandes NPs éjectent plus d'atomes dans la matrice que les petites, et prennent donc plus de temps pour se dissoudre. Finalement, toutes les NPs atteignent la même taille dans l'état stationnaire d'environ 0.5 nm de diamètre qui est quatre fois plus petite que la valeur expérimentale (2 nm). La raison de cet écart est identique à celle présentée dans le § IV.B.1. Puisque notre système ne contient qu'une seule NP initiale, l'échange d'atomes de soluté entre les différentes NPs est absent, ce qui diminue beaucoup la taille dans l'état stationnaire.

L'analyse détaillée de l'évolution des NPs montre que la dissolution de la NP initiale est complète mais que les atomes isolés précipitent pour former de nouvelles NPs. Il en résulte que la dissolution semble être incomplète si l'on considère la taille moyenne des NPs dans l'état stationnaire. En fait, l'état stationnaire correspond à un équilibre entre la dissolution de tous les précipités et la reprécipitation. Ce comportement s'explique par l'immiscibilité de l'or dans la silice (voir § IV.C.2). Il est donc impossible d'obtenir une solution solide homogène.

Nous pouvons comparer les échelles de temps des dissolutions simulée et expérimentale. Le temps de dissolution par KMC est sensiblement plus grand que la valeur observée expérimentalement d'un facteur deux ou trois selon la taille de la NP. Cette différence quantitative n'est pas gênante parce que le but que nous nous sommes fixé d'obtenir le bon ordre de grandeur est atteint.

En résumé, la simulation par KMC nous permet de décrire quantitativement la

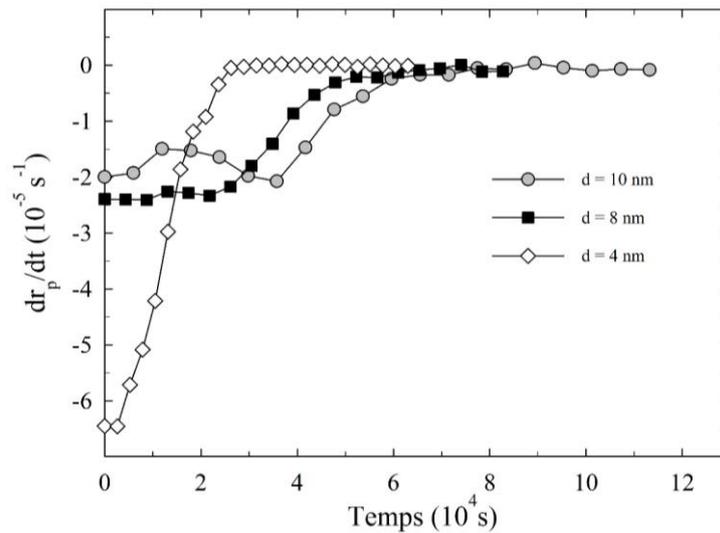


Figure V.3 : Évolution de la vitesse de dissolution normalisée en fonction du temps pour différentes tailles de NPs.

dissolution d’une NP en deux étapes identifiées. Aux temps courts, la NP se dissout rapidement suivant une étape linéaire, tandis qu’aux temps plus longs, la dissolution se poursuit lentement suivant une étape exponentielle décroissante. Nous considérons à présent l’évolution simulée de la vitesse de dissolution des NPs. Tout d’abord, les résultats de simulation de la figure V.2 sont normalisés à la taille initiale correspondante, puis dérivés numériquement pour obtenir les vitesses de dissolution. La figure V.3 présente l’évolution de ces vitesses, $1/r_i (dr_p/dt)$, en fonction du temps et montre que les trois tailles ont le même comportement. La vitesse est constante pendant un temps court au début de la dissolution, ce qui correspond à l’étape linéaire. Ensuite, sa valeur absolue diminue jusqu’à la vitesse nulle de l’état stationnaire, ce qui correspond à l’étape exponentielle. Donc, grâce à l’évolution de la vitesse de dissolution obtenue par la simulation, nous démontrons plus clairement l’existence de ces deux étapes. Par contre, une autre question se pose : pourquoi y-a-t-il deux étapes très différentes dans l’évolution de la vitesse de dissolution, et de quoi dépendent-elles ?

Pour répondre à cette question, considérons la loi de dissolution d’une NP sous irradiation en exprimant l’équation de conservation de la matière :

$$\frac{dm}{dt} + \oint_S \vec{j} \cdot \vec{n} dS = 0 \tag{V.1}$$

où m est la masse de la NP, j le flux d’atomes d’or éjectés de la NP vers la matrice par

V. Dissolution sous irradiation

unité de surface et par unité de temps et S la surface de la NP sphérique. Comme $m = \rho V$, où ρ est la densité de l'or pur par unité de volume et V est le volume de la NP, l'équation devient :

$$\frac{dV}{dt} + \frac{1}{\rho} \oint_S \vec{j} \cdot \vec{n} dS = 0 \quad (\text{V.2})$$

En considérant $S = 4\pi r_p^2$ et le volume de la NP, $V = \frac{4\pi r_p^3}{3}$, on obtient :

$$\frac{dr_p}{dt} = -\frac{j}{\rho} \quad (\text{V.3})$$

En raison de l'effet de surface qui minimise l'énergie totale, la densité locale à la surface d'une NP sphérique est légèrement augmentée. La différence qui s'ensuit entre la densité moyenne dans la NP et la valeur de volume est petite et varie avec la taille de la NP. Nos simulations par DM montrent que lorsque le diamètre de la NP est augmenté de 4 à 16 nm, la valeur de la différence diminue de 0.7 à 0.1% de la densité de volume. Par conséquent, la densité dans toute la NP peut être considérée constante et égale à la valeur de volume. Ainsi, la vitesse de dissolution de l'expression V.3 dépend uniquement du flux total d'atomes éjectés.

Grâce à la simulation par KMC, nous avons calculé l'évolution du flux d'atomes d'or éjectés par les déplacements balistiques seulement de la NP vers la matrice en fonction du diamètre de la NP; il est présenté sur la figure V.4a. Nous voyons bien l'effet de taille sur ce flux. En fait, il n'est constant que pour des diamètres de NP plus grands que 3.3 nm. Par contre, quand la NP a une taille inférieure, le flux dépend de sa taille. Il en résulte une prédiction de la vitesse de dissolution constante jusqu'à la taille critique de transition et ensuite une diminution jusqu'à zéro de sa valeur absolue.

La figure V.4b est une présentation différente de la figure V.3. Elle montre également l'évolution de la vitesse de dissolution normalisée, $1/r_i dr_p/dt$, mais en fonction du diamètre de la NP. **On observe une corrélation parfaite entre l'effet de taille sur le flux d'atomes éjectés (figure V.4a) et les deux étapes de la dissolution.** Quand le diamètre des NPs est au-dessus de 3.3 nm, la vitesse de dissolution suit la première étape. Au contraire, quand il est en-dessous de cette taille, la vitesse est dans la deuxième étape. Cela signifie que la loi de dissolution dépend principalement de la

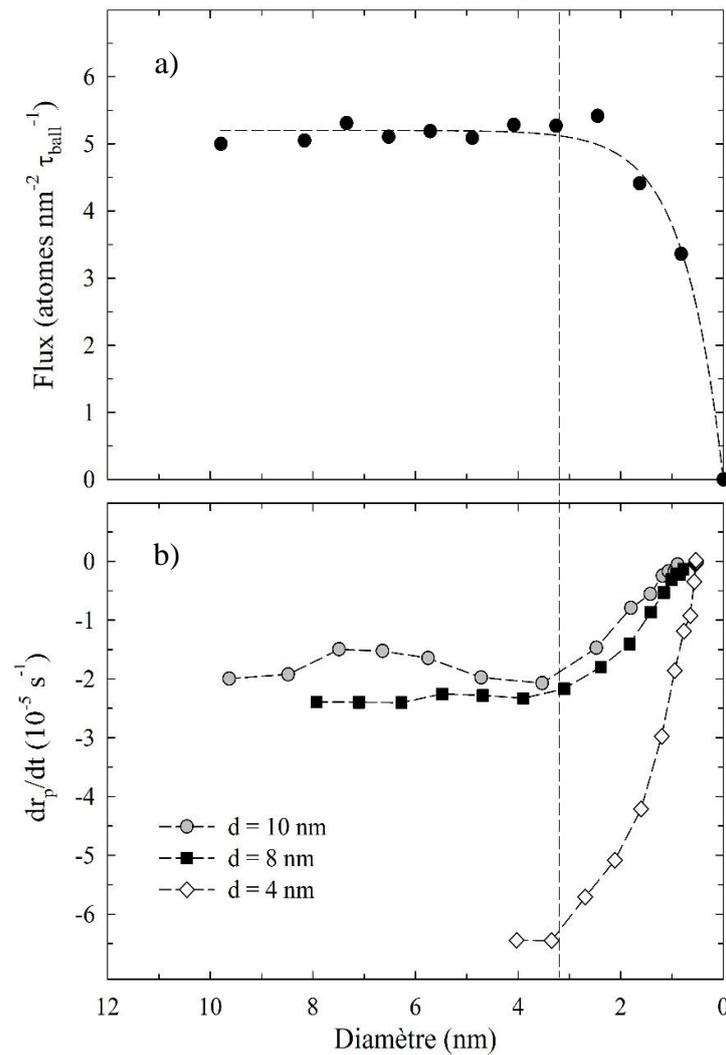


Figure V.4 : Évolutions du flux d'atomes d'or éjectés vers la matrice (a) et de la vitesse de dissolution normalisée pour trois tailles initiales de NP (b) en fonction du diamètre de la NP.

taille de la NP et qu'il existe une taille critique de transition entre ces deux étapes.

L'effet de taille sur le flux d'atomes éjectés et corrélativement sur la loi de dissolution des NPs sous irradiation n'ont jamais été rapportés dans la littérature. Cet effet peut être expliqué en considérant qu'il existe aux bords de la NP une coquille d'épaisseur R de laquelle les atomes peuvent être éjectés vers la matrice comme illustré sur la figure V.5. En fait, la probabilité de déplacements balistiques de la NP vers la matrice est non-uniforme. Elle diminue rapidement lorsque la distance à la surface de la NP augmente. Par conséquent, la contribution prédominante au nombre total d'atomes éjectés provient des couches situées les plus aux bords de la NP.

V. Dissolution sous irradiation

Corrélativement, les NPs d'un diamètre supérieur à $2R$ éjectent toujours la même quantité de matière par unité de surface et de temps, bien que le nombre total d'atomes éjectés ne soit pas proportionnel au volume de la coquille. En revanche, pour les NPs d'un diamètre inférieur à $2R$ cette quantité de matière par unité de surface et de temps varie avec la taille de la NP. Puisque la vitesse de dissolution est proportionnelle à ce flux, il s'ensuit que l'effet de taille sur la loi de dissolution provient d'une distance de déplacement, R , qui à son tour dépend des paramètres d'irradiation comme l'énergie des ions.

Considérons l'exemple de la loi de déplacement balistique utilisée dans la simulation. Les cascades de déplacements balistiques ont été prises en compte en moyenne en introduisant une distribution exponentielle de probabilités :

$$P(r) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \quad (\text{V.4})$$

Suivant cette loi, nous pouvons repérer, dans la figure insérée V.5, une coquille d'épaisseur R d'environ 1.65 nm qui contient la plupart des atomes pouvant être éjectés (90%) vers la matrice. La distance correspondante de déplacement balistique de la simulation par KMC est donc de 1.65 nm. Par conséquent, les NPs de diamètre supérieur à environ de $2 \times 1.65 = 3.3$ nm auront une vitesse de dissolution constante. Par contre, pour les NPs plus petites que 3.3 nm, la vitesse dépendra de la taille de la NP. Cette valeur correspond à la taille critique de transition obtenue par la simulation directe (voir Fig. V.4) et confirme donc l'interprétation précédente.

L'augmentation de la concentration de soluté dans la matrice au cours de l'irradiation pourrait permettre à des atomes isolés de la matrice de retourner dans la NP. Par conséquent, cela diminuerait le flux net d'atomes éjectés de la NP vers la matrice et modifierait alors la loi de dissolution. Cependant, dans le cas d'un nanocomposite comme Au-SiO₂ la concentration d'or dans la matrice de silice est très faible (voir § III.C). Ainsi, très peu d'atomes d'or peuvent revenir dans la NP à partir de la matrice. Par ailleurs, la corrélation parfaite obtenue par KMC entre le flux d'atomes éjectés et l'évolution de la vitesse de dissolution nous le confirment. Il est donc prouvé que le rôle de la concentration de soluté dans la matrice sur la vitesse de dissolution sous irradiation est négligeable à basse température dans le cas du nanocomposite Au-SiO₂.

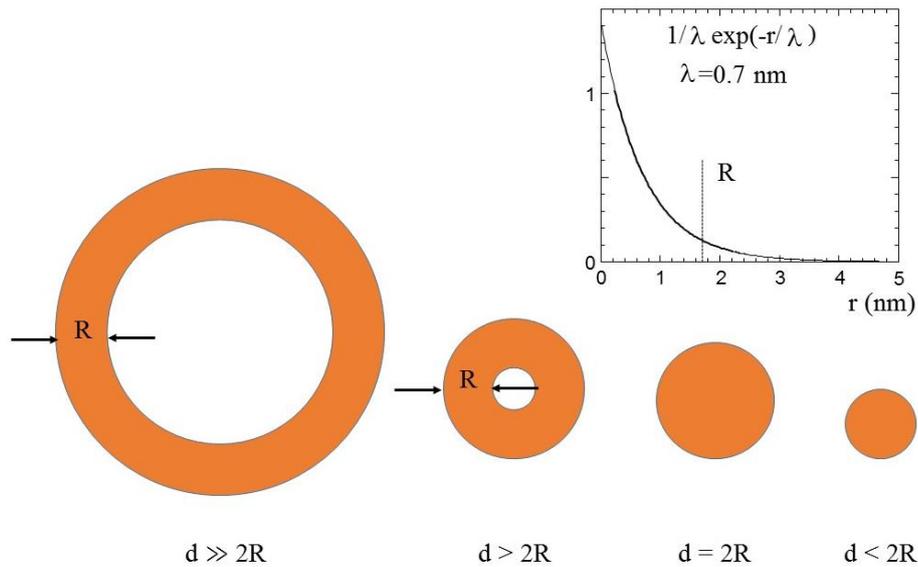


Figure V.5 : Zone de la NP définissant la région de départ des atomes pouvant être éjectés vers la matrice par déplacement balistique pour différentes tailles de NPs (diamètre d). R présente la distance de déplacement. La figure insérée indique la valeur de R de la loi de déplacement balistique utilisée dans les simulations par KMC.

En conclusion, avec cette interprétation obtenue par simulation de KMC, les résultats expérimentaux sont mieux compris. **La dissolution des grandes NPs, fonction linéaire de la fluence, correspond à la première étape au cours de laquelle $r_p(t)$ est plus grand que la taille critique.** Cette taille critique existe aussi expérimentalement mais certainement avec une valeur différente de celle du KMC. Nous la déterminerons ultérieurement. **La dissolution des petites NPs, fonction exponentielle de la fluence, correspond à la deuxième étape pour laquelle les tailles sont plus petites que la taille critique.** Ce phénomène ne dépend pas de la concentration des atomes d'or dans la matrice mais de la taille de la NP comparée à la taille critique de transition entre les deux régimes de dissolution. Il dépend donc forcément des paramètres d'irradiation comme l'énergie des ions.

V.B. Modèles théoriques

Je recherche à présent un modèle théorique qui soit capable de décrire la dissolution de la NP sous irradiation à basse température. Cette approche est

V. Dissolution sous irradiation

complémentaire de la simulation par KMC que nous venons d'analyser.

Comme décrit dans le paragraphe III.C, le modèle de FR est un modèle simple, qui non seulement donne le profil de concentration dans la matrice à l'état stationnaire mais fournit également une expression analytique de la vitesse de dissolution d'une particule à basse température. Cette approche, classée parmi les modèles unidirectionnels, est bien adaptée pour décrire la dissolution des NPs métalliques dans la silice car la concentration de soluté dans la matrice doit être très faible. Cette idée a déjà été confirmée par la corrélation parfaite observée entre la vitesse de dissolution complète et le flux unidirectionnel d'atomes éjectés de la NP vers la matrice de la figure V.4.

L'une des approximations faites dans le modèle de FR est de considérer un taux balistique constant correspondant à un flux constant d'atomes éjectés. Toutefois, nous avons démontré dans § V.A que le flux dépend de la taille de la NP. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que le modèle de FR échoue pour les NPs qui sont plus petites que la taille critique dont l'existence a été mise en évidence par nos simulations par KMC. Dans cette partie, nous allons appliquer le modèle de FR au présent système expérimental 1) pour corroborer cette affirmation, et 2) pour déterminer la taille critique expérimentale par rapport à la taille dans l'état stationnaire.

Je rappelle ici l'expression de la vitesse de dissolution, dr_p/dt , qui est le résultat principal du modèle de FR :

$$\frac{dr_p}{dt} = \left(1 - \frac{r_p}{r_m}\right) \frac{1}{r_p^2} \frac{L}{L - r_p} \frac{SR^3}{48} \quad (\text{V.5})$$

Ce modèle possède cinq paramètres : le taux de génération d'atomes par les chocs balistiques, S , la distance de recul, R , la taille à l'état stationnaire de la NP, r_m , la moitié de la distance moyenne entre deux NPs, L , et le rayon initial de la NP, r_i . En fait, les rayons initiaux des NPs ont des valeurs connues mais nous les faisons varier quand même pour prendre en compte les incertitudes expérimentales sur la population de NPs. L'idée générale est d'utiliser les résultats expérimentaux pour obtenir l'ensemble des paramètres. Tandis que l'expérience suit l'évolution du rayon de la NP, $r_p(t)$, le modèle prédit la vitesse de dissolution, dr_p/dt . Par conséquent, on calcule la vitesse de dissolution du modèle de FR puis on en déduit $r_p(t)$ par la méthode d'Euler

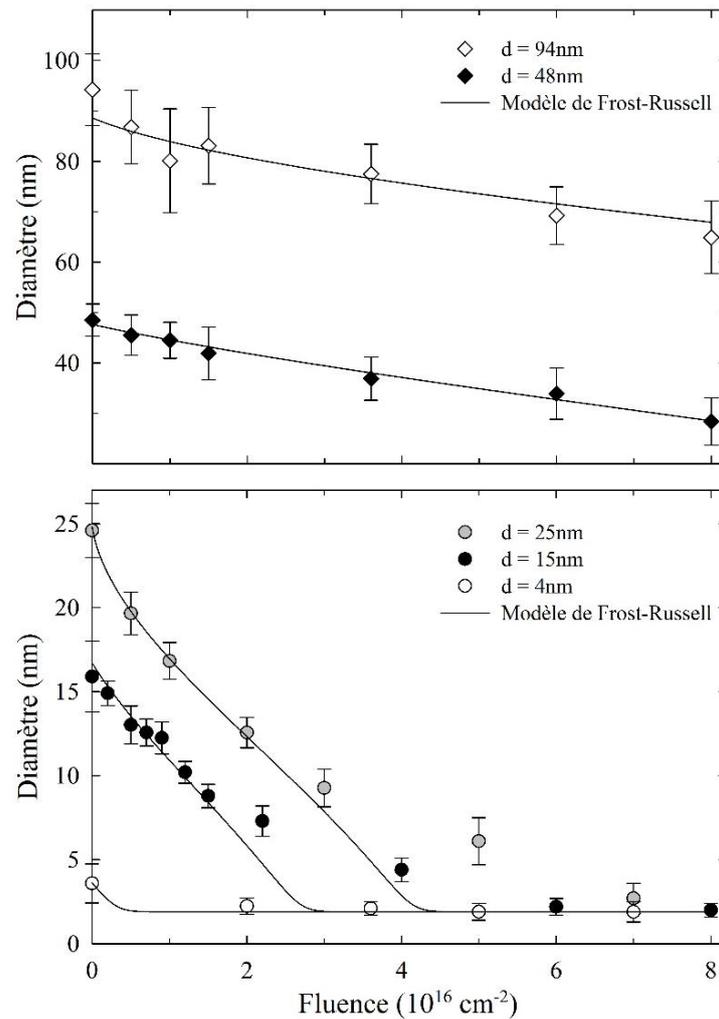


Figure V.6 : Évolution de la taille des NPs après ajustement des paramètres du modèle de FR (voir tableau V.1) sur les résultats expérimentaux de 5 tailles de NPs.

qui est la procédure numérique explicite de base pour résoudre les équations différentielles ordinaires [But03]. Les cinq paramètres sont ajustés sur toutes les données de la figure V.1 au moyen de la somme des moindres carrés des différences entre les valeurs calculées et expérimentales de $r_p(t)$. La valeur de cette somme est minimisée en utilisant le *package* MERLIN qui propose plusieurs algorithmes de minimisation dans un environnement interactif [Mer87].

Le meilleur accord est obtenu pour les valeurs des paramètres indiquées dans le tableau V.1. Il y a quelques commentaires à faire sur les paramètres obtenus : le taux balistique, S , la distance de recul, R , le rayon de la NP dans l'état stationnaire, r_m , et le rayon initial, r_i , ont des valeurs satisfaisantes en accord avec leur signification. En

V. Dissolution sous irradiation

raison de la résolution de l'équation de diffusion généralisée du modèle de FR dans les conditions stationnaires (voir § III.C), la distance moyenne entre NPs, $2L$, n'est pas la distance initiale expérimentale mais représente la distance moyenne entre la NP dissoute et la plus proche NP dans l'état stationnaire qui est certainement un précipité.

Tableau V.1 : Paramètres du modèle de FR ajustés sur les résultats expérimentaux.

	Taille 1	Taille 2	Taille 3	Taille 4	Taille 5
r_i (nm)	44.3	23.8	12.4	8.35	1.81
L (nm)	47	30	13	11	10
S (s ⁻¹)	9.53×10 ⁻⁴				
R (nm)	5.01				
r_m (nm)	0.95				

Le résultat des ajustements est illustré par la figure V.6. Elle montre que l'accord est bon pour toutes les données expérimentales des NPs de 48 nm et 94 nm de diamètre et pour les valeurs de la fluence inférieure à 2×10^{16} cm² pour les trois autres tailles. Il faut remarquer que les deux plus grandes NPs n'atteignent pas leur état stationnaire aux fluences utilisées. Par conséquent, le modèle de FR est bien adapté pour la première étape de la dissolution mais échoue dans la deuxième.

L'erreur commise par le modèle de FR apparaît clairement dans la figure V.7 qui montre l'évolution de la vitesse de dissolution normalisée donnée par le modèle en fonction du diamètre de la NP. L'exemple de la taille initiale de 48 nm permet d'avoir tous les états intermédiaires de la dissolution jusqu'à l'état stationnaire. La vitesse est constante dans la gamme de 20 à 40 nm, comme prévu. Et puis, la courbe présente une surprenante anomalie qui montre l'échec du modèle à reproduire la diminution de la valeur absolue de la vitesse qui a été obtenue dans la deuxième étape par simulation de KMC. Par ailleurs, l'écart imprévu entre les premières valeurs de la vitesse de dissolution et la valeur du plateau est attribué aux incertitudes expérimentales de $r_p(t)$.

En résumé, le résultat du comportement de la vitesse de dissolution est très peu satisfaisant et le **modèle de FR échoue dans la deuxième étape**, comme prévu. En

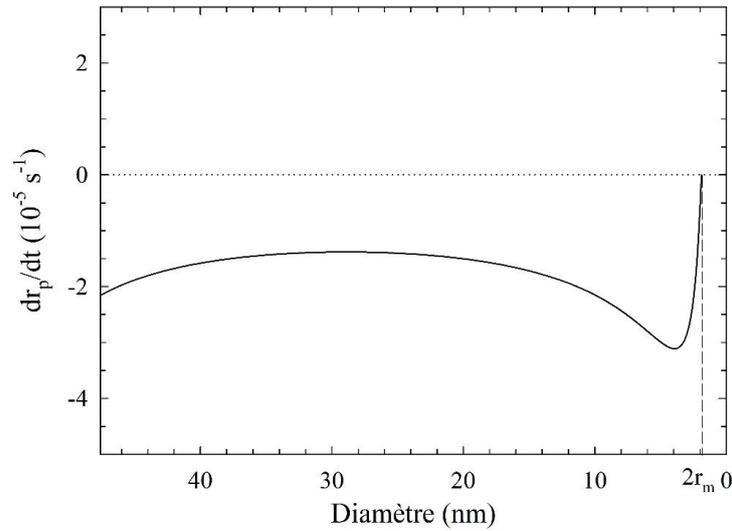


Figure V.7 : Évolution de la vitesse de dissolution normalisée en fonction du diamètre de la NP de taille initiale 48 nm, calculée avec les paramètres (tableau V.1) du modèle de FR.

effet, les tailles correspondantes sont plus petites que la taille critique expérimentale qui peut être estimée à plus de 12 nm. Cette valeur est donc beaucoup plus grande que la valeur stationnaire. Ainsi, l'introduction d'un taux balistique variable, S , au lieu d'un constant, semble être une voie prometteuse pour améliorer le modèle.

Le flux d'atomes éjectés du KMC de la figure V.4a est utilisé pour trouver la loi de variation. Il en résulte que l'expression la plus adaptée est obtenue pour un S dépendant exponentiellement du rayon de la NP, r_p :

$$S = S_0 (1 - \exp(-Br_p)) \quad (\text{V.6})$$

où S_0 est la valeur du plateau correspondant aux NPs plus grandes que la taille critique et B est le paramètre représentant la raideur de la courbe qui décrit la transition entre les deux régimes. Leurs valeurs seront déterminées pendant l'ajustement du modèle sur les résultats expérimentaux. Le terme source correspondant, $G(r)$, s'écrit :

$$G(r) = \frac{S_0 (1 - \exp(-Br_p))}{4rR} \left[r_p^2 - (r - R)^2 \right] \quad (\text{V.7})$$

et la vitesse de dissolution, dr_p/dt , est obtenue par résolution des équations de diffusion (A2) et (A3) pour les deux régions définies dans le modèle de FR. Par conséquent, l'expression décrivant le changement du volume de la NP devient :

V. Dissolution sous irradiation

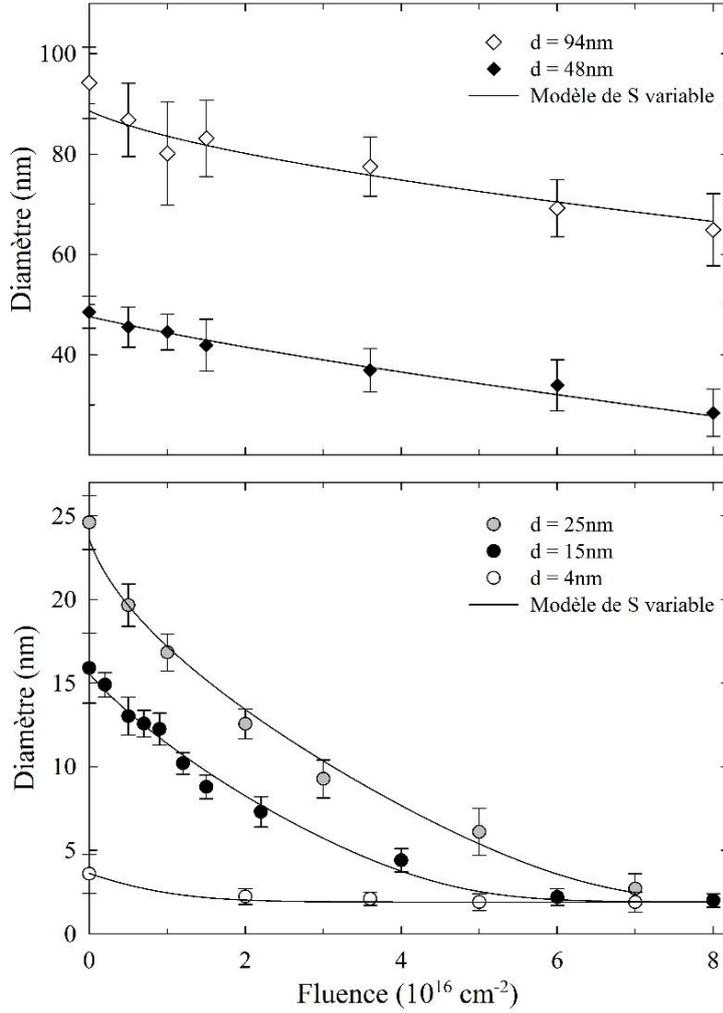


Figure V.8 : Évolution de la taille des NPs après ajustement des paramètres (voir tableau V.2) du modèle à taux balistique variable sur les résultats expérimentaux de 5 tailles de NPs.

$$\frac{dV}{dt} = D \frac{4\pi L r_p}{L - r_p} \left[C_m - \left(\frac{R^2 S_0 (1 - \exp(-Br_p))}{48 D r_p} (4r_p - R) + C_0 \right) \right] \quad (\text{V.8})$$

En utilisant la condition de l'état stationnaire $dV/dt=0$, la concentration dans l'état stationnaire, C_m , vaut :

$$C_m = C_0 + \frac{R^2 S_0 (1 - \exp(-Br_m))}{48 D r_m} (4r_m - R) \quad (\text{V.9})$$

Le remplacement de C_m dans l'équation (V.8) par sa valeur de l'équation (V.9) donne :

$$\frac{dV}{dt} = D \frac{4\pi L r_p}{L - r_p} \frac{R^2 S_0}{48D} \left[\begin{array}{c} \frac{4r_m - R}{r_m} - \frac{\exp(-Br_m)(4r_m - R)}{r_m} \\ -\frac{4r_p - R}{r_p} + \frac{\exp(-Br_p)(4r_p - R)}{r_p} \end{array} \right] \quad (\text{V.10})$$

Finalement, la vitesse de dissolution de la NP sous irradiation à basse température est obtenue :

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{1}{r_p} \frac{L}{L - r_p} \frac{R^2 S_0}{48} \left[R \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_m} \right) + \left(\frac{R}{r_m} - 4 \right) \exp(-Br_m) - \left(\frac{R}{r_p} - 4 \right) \exp(-Br_p) \right] \quad (\text{V.11})$$

Il est intéressant de remarquer qu'on va retrouver l'équation finale du modèle de FR quand $S=C^{\text{ste}}$.

Tableau V.2 : Paramètres du modèle à taux balistique variable ajustés sur les résultats expérimentaux.

	Taille 1	Taille 2	Taille 3	Taille 4	Taille 5
L (nm)	47	30	13	11	10
r_i (nm)	44.3	23.8	12.4	8.35	1.81
S_0 (s ⁻¹)	10.9×10 ⁻⁴				
B	0.18				
R (nm)	5.49				
r_m (nm)	0.95				

Ce modèle à taux balistique variable est maintenant testé en utilisant les résultats expérimentaux. En plus des quatre paramètres définis dans le modèle de FR original, le taux balistique est étalonné par deux nouveaux paramètres S_0 et B . Les données expérimentales de la figure V.1 sont encore utilisées pour ajuster toutes les valeurs de ces paramètres. La vitesse de dissolution est calculée par l'équation (V.11) et la procédure d'ajustement est la même que celle utilisée pour le modèle de FR. En plus, des contraintes manuelles sont appliquées aux paramètres ajustés pour s'assurer qu'ils conservent leur signification physique. Par exemple, les valeurs de R , r_m , L , r_i doivent

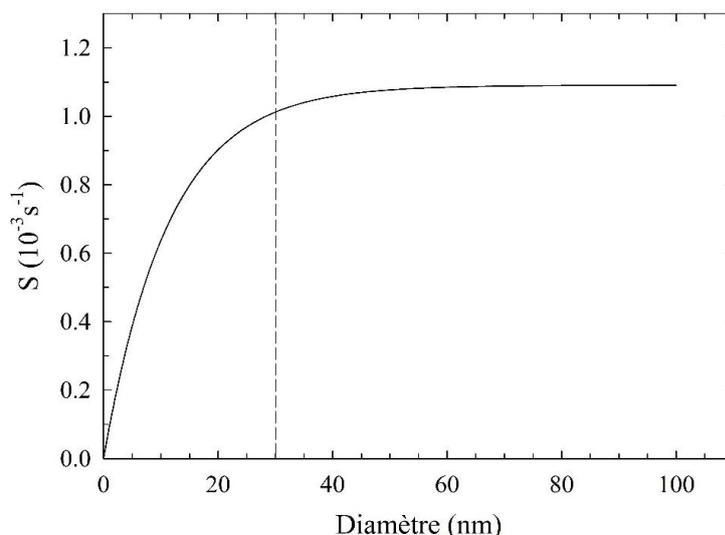


Figure V.9 : Évolution du taux balistique, S (relation (V.6)) en fonction du diamètre de la NP, calculée avec les paramètres S_0 et B du tableau V.2.

être proches de celles trouvés avec le modèle de FR original (tableau V.1).

Le meilleur ajustement est obtenu pour les valeurs des paramètres données par le tableau V.2. L'accord est très bon pour les cinq tailles de NPs comme le montre la figure V.8. Maintenant, l'écart par rapport à l'expérience trouvé avec le modèle de FR original pour les petites tailles a été supprimé. Pour aller plus loin dans l'analyse de ce modèle, le taux balistique associé est tracé en fonction du diamètre de la NP sur la figure V.9. L'évolution attendue est obtenue, S varie pour les petites tailles de la NP alors qu'il est constant pour les plus grandes. Cette courbe permet d'estimer la taille critique de transition expérimentale à environ 30 nm.

La figure V.10 présente l'évolution de la vitesse de dissolution de la NP. Les NPs de 48 et 94 nm de diamètre sont plus grandes que la taille critique, et leurs vitesses de dissolution se comportent de façon similaire et en accord avec les deux étapes trouvées par simulation de KMC. Ces vitesses sont constantes dans la première étape, tandis que leurs valeurs absolues diminuent dans la deuxième étape, et enfin s'annulent lorsque les NPs atteignent l'état stationnaire. Il est important de remarquer que les données expérimentales utilisées proviennent du début de la dissolution dans le régime linéaire et que le calcul des courbes complètes n'est pas justifié. Néanmoins, le comportement obtenu est satisfaisant parce que toutes les données expérimentales de toutes les tailles de NPs contribuent à l'ajustement de ces deux courbes. Les trois autres

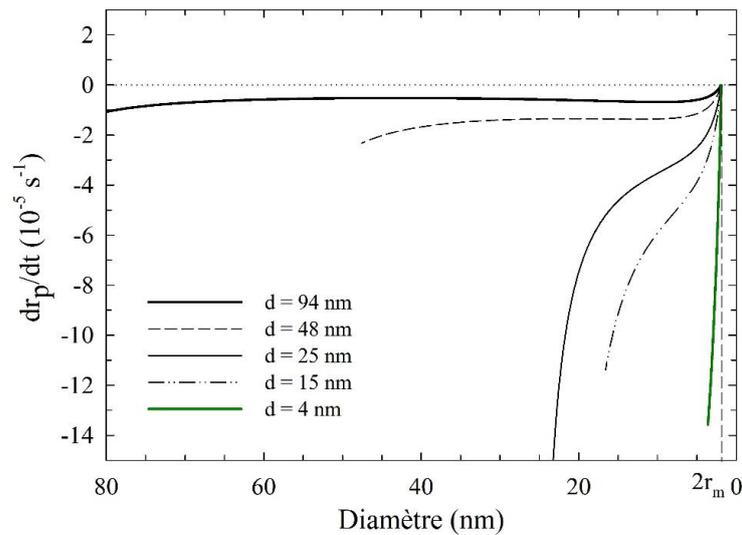


Figure V.10 : Évolution de la vitesse de dissolution normalisée en fonction du diamètre pour les 5 tailles de NPs, calculée avec les paramètres (tableau V.2) du modèle à taux balistique variable.

tailles sont, au contraire, plus petites que la taille critique, d'où un comportement limité à la deuxième étape. Dans ce cas, la courbure exponentielle nécessite des points expérimentaux précis pour être reproduite de façon satisfaisante. Malheureusement, ce n'est pas le cas et cela explique l'artefact observé sur le comportement des vitesses de dissolution aux temps courts, c'est-à-dire aux tailles proches des tailles initiales.

En résumé, **le nouveau modèle à taux balistique variable proposé est bien adapté pour décrire complètement la dissolution d'une NP de n'importe quelle taille**. Cela prouve que l'évolution dépend de la taille de la NP, et que le taux balistique variable est la cause principale de l'existence de deux régimes de dissolution sous irradiation. En outre, cela met en évidence la pertinence des résultats obtenus par simulation de KMC établissant un effet de taille sur la vitesse de dissolution.

V.C. Conclusions

Les résultats expérimentaux du § II.B.5 montrent un régime de dissolution linéaire pour les grandes NPs (45-100 nm) et pour une fluence maximum qui ne conduit pas le système à l'état stationnaire. Dans le cas des petites NPs (4-25 nm), qui au contraire atteignent l'état stationnaire, la loi de dissolution suit une fonction exponentielle décroissante. Ces résultats soulèvent des questions auxquelles la

V. Dissolution sous irradiation

simulation a permis de répondre.

Les simulations effectuées par KMC confirment l'existence des deux régimes observés expérimentalement. Elles révèlent également l'existence d'un effet de taille sur la loi de dissolution des NPs.

Les résultats de KMC permettent de décrire complètement la dissolution de la NP en deux étapes principales. Aux temps courts, lorsque la NP est suffisamment grande, elle suit une première étape correspondant au régime linéaire de l'expérience. Aux temps plus longs, la dissolution qui s'ensuit évolue au cours d'une deuxième étape qui correspond au régime exponentiel décroissant. En outre, le calcul du flux d'atomes éjectés montre l'existence d'une taille critique de transition au-delà de laquelle la valeur du flux devient constante. Ceci conduit à la prédiction d'une dépendance de la vitesse de dissolution avec la taille de la NP à cause de sa proportionnalité au flux d'atomes éjectés. De plus, l'évolution de la vitesse de dissolution et la corrélation entre cette vitesse et le flux prouvent l'existence de cet effet de taille. Enfin, la simulation par KMC, bien que basée sur un modèle simple, a démontré qu'elle était capable non seulement de reproduire qualitativement le comportement expérimental, mais aussi d'expliquer clairement et complètement la loi de dissolution d'une NP quelle que soit sa taille.

L'étude par KMC, à travers le flux d'atomes éjectés de la NP métallique vers la matrice, suggère qu'un modèle balistique unidirectionnel peut rendre compte de la dissolution dans un nanocomposite métal-verre. Le modèle de FR, qui est l'un d'eux, fournit une solution analytique de la cinétique de dissolution de la NP sous irradiation. Il reproduit de façon satisfaisante la première étape de la dissolution, mais échoue pour la deuxième. Lorsqu'il est amélioré par l'introduction d'un taux balistique variable, le modèle devient capable de décrire complètement la dissolution à toutes les étapes. Ceci démontre qu'un modèle unidirectionnel est adapté et que l'effet de taille dû au taux balistique est responsable de l'existence des deux régimes. De plus, dans les nanocomposites métal-verre, la concentration de soluté est particulièrement faible, ce qui explique le succès de l'approche unidirectionnelle. Ce ne serait pas le cas pour les systèmes tels que des alliages métalliques binaires pour lesquels la concentration de soluté peut être plus élevée. Dans ces conditions, la contribution des déplacements

balistiques de la matrice vers la NP devrait être prise en compte. Le développement d'un modèle analytique incluant ces retours balistiques sera discuté dans le chapitre suivant.

VI. MODÈLE AVEC RETOURS BALISTIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons établi qu'un modèle unidirectionnel était bien adapté pour décrire la dissolution de NPs dans des nanocomposites métal-verre à cause de la faible concentration de soluté dans la matrice. Ce ne serait pas le cas dans les systèmes pour lesquels la concentration de soluté serait élevée et la contribution des atomes revenant de la matrice vers la NP initiale jouerait ainsi un rôle plus important. Dans ces conditions, on ne pourrait pas nier que les modèles de *full account of forced mixing* donneraient la meilleure description du système. Cependant, ces modèles sont compliqués à gérer et jusqu'à maintenant il n'existe aucun modèle pouvant donner une solution analytique pour la dissolution d'une NP sous irradiation. Pour cette raison, je m'intéresse dans ce chapitre au développement d'un modèle qui prend en compte les retours balistiques et qui s'inspire du modèle de Frost-Russell.

VI.A. Développement du modèle

Dans le modèle de FR (§ III.C), le recul balistique est pris en compte par les seuls déplacements atomiques se produisant de la NP vers la matrice, et les déplacements balistiques secondaires sont ignorés. Ultérieurement, les atomes isolés ne peuvent alors se déplacer que par la diffusion atomique. Cette approximation semble être bonne dans la première étape de la dissolution comme nous l'avons montré dans le § V.B. Ensuite, lorsque la concentration de soluté dans la matrice augmente, le nombre d'atomes retournant vers la NP par déplacement balistique augmente également. Cette contribution est faible et du second ordre comparée au nombre

VI. Modèle avec retours balistiques

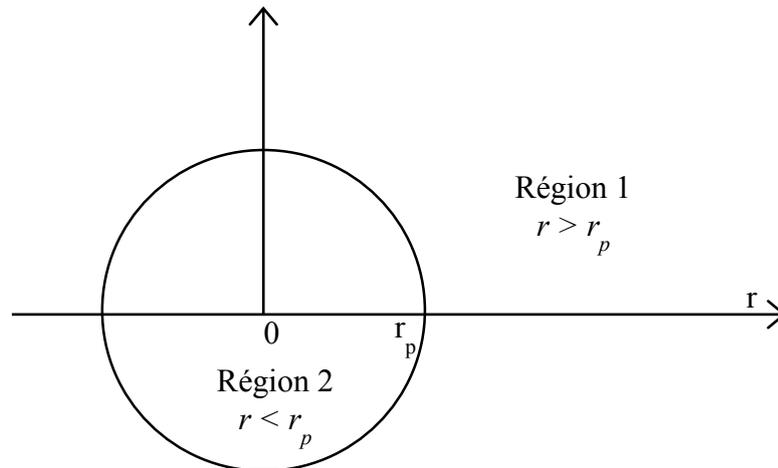


Figure VI.1 : Modèle de retours balistiques : division de l'espace en deux régions.

d'atomes éjectés à partir de la NP dans le cas des nanocomposites métal-verre, mais sera significative pour les systèmes de plus haute concentration de soluté dans la matrice. Dans ce dernier cas, un terme source comptabilisant les retours balistiques devrait être inclus dans le modèle théorique. En fait, l'augmentation du nombre d'atomes revenant vers la NP à partir de la matrice par déplacement balistique réduit le flux net d'atomes échangés. De plus, comme je l'ai prouvé dans le § V.B, le taux balistique est variable. Ce taux pourrait masquer l'effet d'un terme supplémentaire de retours balistiques dans le même modèle. En effet, l'évolution du taux balistique avec la taille de la NP incite à penser que le flux net d'atomes échangés se réduit quand la NP devient plus petite. Cela correspond aussi à la deuxième étape de la dissolution pendant laquelle la concentration de soluté dans la matrice augmente. Pour obtenir clairement l'effet produit par les retours balistiques, notre nouveau modèle va **prendre en compte un terme source des déplacements balistiques se produisant de la matrice vers la NP en considérant un taux balistique constant.**

Pour construire ce modèle avec retours balistiques, divisons l'espace en deux régions comme cela est illustré sur la figure VI.1. La première région est la matrice et la seconde est la NP elle-même. Cette séparation spatiale est très différente de celle définie dans le modèle de FR et correspond exactement à l'interface physique entre les deux milieux. Elle nous permet d'inclure dans la vitesse de dissolution de la NP deux contributions. D'une part, le terme source de déplacements balistiques des atomes éjectés de la NP vers la matrice, et d'autre part, le terme source des déplacements

balistiques des atomes de soluté de la matrice vers le NP. Comme dans le modèle de FR, l'influence de la différence de tailles entre les NPs ou le rôle de la distribution de tailles sur la dissolution ne sont pas pris en compte. Autrement dit, cette approximation est valable à basse température quand le coefficient de diffusion atomique est très petit et dans le cas d'un système monodisperse.

Dans la région de la matrice, $r \geq r_p$, l'équation de diffusion généralisée de FR est conservée :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D\nabla^2 C(r) + G(r) \\ C(r_p) &= C_p \\ C(r_p + R) &= C_R\end{aligned}\tag{VI.1}$$

où C_p est la fraction atomique de soluté à l'interface entre la NP et la matrice.

Dans la région de la NP, $r \leq r_p$, une nouvelle équation incluant le terme source des retours par déplacements balistiques de la matrice vers la NP, $G_2(r)$, est introduite :

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= D\nabla^2 C(r) - G_2(r) \\ C(r_p) &= C_p \\ C(r_p - R) &= C_2\end{aligned}\tag{VI.2}$$

où C_2 est la fraction atomique de soluté à la position $r_p - R$, avec :

$$G_2(r) = \alpha \frac{S}{4Rr} \left((r+R)^2 - r_p^2 \right)\tag{VI.3}$$

Le terme source $G_2(r)$ contient le taux balistique constant S multiplié par un facteur α tenant compte de la concentration en atomes de soluté dans la matrice. α peut être défini comme le rapport entre la fraction atomique de soluté dans la matrice et celui dans le volume. Le dernier terme représente un factor géométrique qui a déjà été décrit dans l'article de Shipeng Shu et coll. [Bel13]. L'expression de α doit valoir zéro avant irradiation, autrement dit quand $r_p = r_i$, et augmenter lorsque la NP est dissoute sous irradiation. L'expression suivante satisfait ces contraintes :

$$\alpha = A_2 \left(1 - \exp\left(-B_2 (r_i - r_p)\right) \right)\tag{VI.4}$$

Il est important de remarquer que les deux paramètres inconnus, A_2 et B_2 , dépendent

VI. Modèle avec retours balistiques

de la taille de la NP. A_2 représente l'amplitude des retours balistiques alors que B_2 mesure la dépendance au temps à l'aide de la variable $(r_i - r_p)$ qui elle est une fonction explicite du temps. En plus, la concentration de soluté est considérée constante dans toute la matrice, elle ne dépend donc pas de la distance à la surface de la NP.

Les flux d'atomes de part et d'autre de l'interface entre la NP et la matrice sont utilisés pour fixer la condition de continuité à l'interface :

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p^-} = \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p^+} \quad (\text{VI.5})$$

En résolvant l'équation de diffusion dans la région de la matrice, le flux d'atomes s'écrit :

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{r=r_p^+} = (C_R - C_p) \frac{r_p + R}{r_p R} + \frac{RS}{48D} \left(8 - \frac{3R}{r_p} \right) \quad (\text{VI.6})$$

La résolution de l'équation de diffusion dans la région de la NP donne :

$$\left. \frac{dC}{dt} \right|_{r=r_p^-} = (C_p - C_2) \frac{r_p - R}{r_p R} + \alpha \frac{RS}{48D} \left(8 + \frac{3R}{r_p} \right) \quad (\text{VI.7})$$

En utilisant les relations VI.6 et VI.7, la condition VI.5 conduit à l'expression de la concentration à l'interface, C_p , en fonction de C_R et C_2 :

$$C_p = \frac{C_R (r_p + R)}{2r_p} + \frac{C_2 (r_p - R)}{2r_p} + \frac{R^2 S}{96D} \left(8 - \frac{3R}{r_p} \right) - \alpha \frac{R^2 S}{96D} \left(8 + \frac{3R}{r_p} \right) \quad (\text{VI.8})$$

La vitesse de changement du volume de la NP est obtenue en considérant le flux d'atomes vers la matrice ou vers la NP en $r = r_p$:

$$\frac{dV}{dt} = D \left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=r_p} 4\pi r_p^2 \quad (\text{VI.9})$$

et en utilisant l'équation VI.6; la vitesse de dissolution de la NP vaut alors :

$$\frac{dr_p}{dt} = D \left[(C_R - C_p) \frac{r_p + R}{r_p R} + \frac{RS}{48D} \left(8 - \frac{3R}{r_p} \right) \right] \quad (\text{VI.10})$$

où C_R et C_p sont des grandeurs à déterminer. En utilisant la condition de l'état stationnaire $dr_p/dt = 0$, pour $r_p = r_m$, on obtient C_R en fonction de C_2 :

$$C_R = C_2 + \frac{R^2 S}{48D} \left(\frac{3R - 8r_m}{r_m + R} - A_2 \left(1 - \exp(-B_2(r_i - r_m)) \right) \right) \frac{3R + 8r_m}{r_m - R} \quad (\text{VI.11})$$

La combinaison des équations VI.11, VI.8, et VI.4 dans la relation VI.10 donne l'expression finale de la vitesse de dissolution :

$$\frac{dr_p}{dt} = \frac{-RS}{96r_p^2} \left[\begin{array}{l} 11R(r_m - r_p) \left(\frac{r_p - R}{r_m + R} - \frac{A_2(r_p + R)}{r_m - R} \right) + \\ A_2(r_p + R) \left(\frac{r_p - R}{r_m - R} (8r_m + 3R) \exp(-B_2(r_i - r_p)) - \right. \\ \left. (8r_p + 3R) \exp(-B_2(r_i - r_p)) \right) \end{array} \right] \quad (\text{VI.12})$$

où les deux paramètres inconnus A_2 et B_2 , dépendants de la taille de la NP, seront ajustés sur les données expérimentales.

VI.B. Application du modèle

Le nouveau modèle avec retours balistiques a été développé pour expliquer la dissolution des systèmes de NPs pour lesquels la concentration de soluté dans la matrice est élevée sous irradiation, comme le cas des alliages. Pour évaluer ce modèle, quelques expériences seront réalisées en collaboration avec un collègue du CEA-DEN sur un acier martensitique ferrique renforcé par dispersion d'oxydes (ODS) : $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_1\text{W}_{0.3}\text{Ti} + 0.6\text{Y}_2\text{O}_3$, dénommé $\text{Fe}_{18}\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$, et qui est l'un des alliages développés pour des applications nucléaires. Les résultats ne seront malheureusement pas disponibles avant la fin de ma thèse. Malgré tout, je souhaiterais tester ce modèle sur les résultats expérimentaux du système nanocomposite Au-SiO₂ pour voir les résultats que l'on obtient et analyser ce cas particulier.

Le modèle avec retours balistiques a trois paramètres globaux : le taux balistique, S , la distance de recul, R , et la taille à l'état stationnaire, r_m . Trois paramètres supplémentaires sont associés à chaque taille expérimentale de la NP : le rayon initial de la NP, r_i , et les deux paramètres A_2 et B_2 de l'expression VI.12. Les données expérimentales sont utilisées pour trouver les valeurs de tous ces paramètres ajustables. La vitesse de dissolution est calculée en utilisant la relation VI.12 et le rayon de la NP en est déduit numériquement. Les ajustements s'effectuent de nouveau avec une

VI. Modèle avec retours balistiques

minimisation de la somme des moindres carrés des différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de $r_p(t)$ en utilisant le *package* MERLIN [Mer87]. Les valeurs des paramètres A_2 et B_2 doivent satisfaire deux conditions : plus la taille de la NP est grande, plus l'amplitude des retours balistiques (A_2) est grande et plus le temps nécessaire pour arriver à l'état stationnaire (B_2) est petit.

Tableau VI.1 : Paramètres du modèle avec retours balistiques (équation (VI.12)) ajustés sur les résultats expérimentaux.

	Taille 1	Taille 2	Taille 3	Taille 4	Taille 5
r_i (nm)	44.3	23.8	12.4	8.35	1.81
A_2	1.0	1.0	0.98	0.94	0.32
B_2	0.013	0.022	0.103	0.12	1.22
S (s ⁻¹)	6.74×10 ⁻²				
R (nm)	0.29				
r_m (nm)	0.98				

Le meilleur résultat est obtenu avec les valeurs des paramètres données dans le tableau VI.1 et il est présenté sur la figure VI.2. On constate que le modèle avec retours balistiques non seulement peut être parfaitement ajusté aux données expérimentales pour les cinq tailles de NPs, mais également qu'il est très bien adapté à toutes les étapes de la dissolution. Ceci n'est pas surprenant, car cela avait été prédit. En effet, on sait bien que l'effet des retours balistiques est équivalent à une diminution du flux net d'atomes échangés à la deuxième étape de la dissolution quand la taille des NPs diminue, ce qui était aussi le rôle du taux balistique variable (§ V.B). Par conséquent, il est clair que le modèle peut permettre de décrire la loi de dissolution d'un système de basse solubilité comme le nanocomposite Au-SiO₂ qui présente pourtant peu de retours balistiques. Mais, cela justifie-t-il alors l'utilisation de ce modèle ? Et, quel sens cela aurait-il d'y introduire un taux balistique variable ?

Pour analyser de façon plus détaillée le modèle avec retours balistiques, les paramètres ajustés et l'évolution de la vitesse de dissolution des 5 tailles de NPs de la

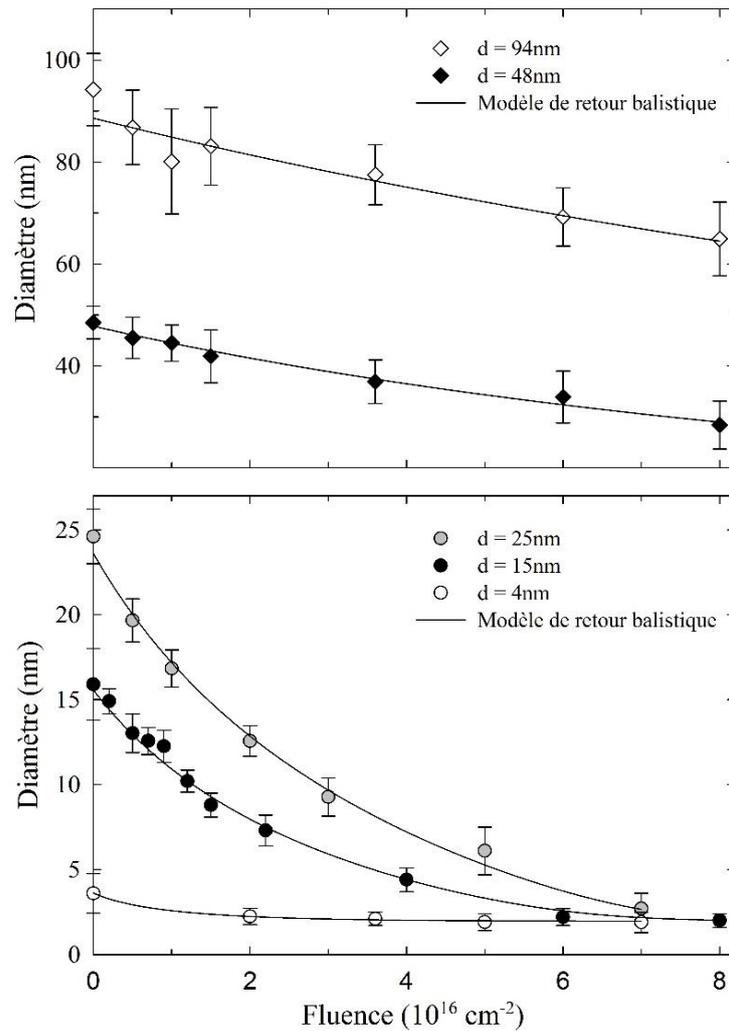


Figure VI.2 : Évolution de la taille des NPs après ajustement des paramètres (voir tableau VI.1) du modèle avec retours balistiques (équation (VI.12)) sur les résultats expérimentaux de 5 tailles de NPs.

figure VI.3 sont maintenant examinés. Parmi les paramètres communs avec le modèle à taux balistique variable, seule la taille des NPs dans l'état stationnaire (r_m) ne change pas, les autres sont totalement différents (tableau V.2). Le taux balistique S est beaucoup plus grand, alors que la distance de recul R est beaucoup plus petite. Cette dernière différence peut être comprise comme une conséquence de notre hypothèse d'une concentration de soluté homogène partout dans la matrice. Cette hypothèse ne peut donc être valable que dans une zone très proche de la NP initiale, et ne peut évidemment pas s'étendre au reste de la matrice.

La différence entre les deux modèles est beaucoup plus claire dans les évolutions

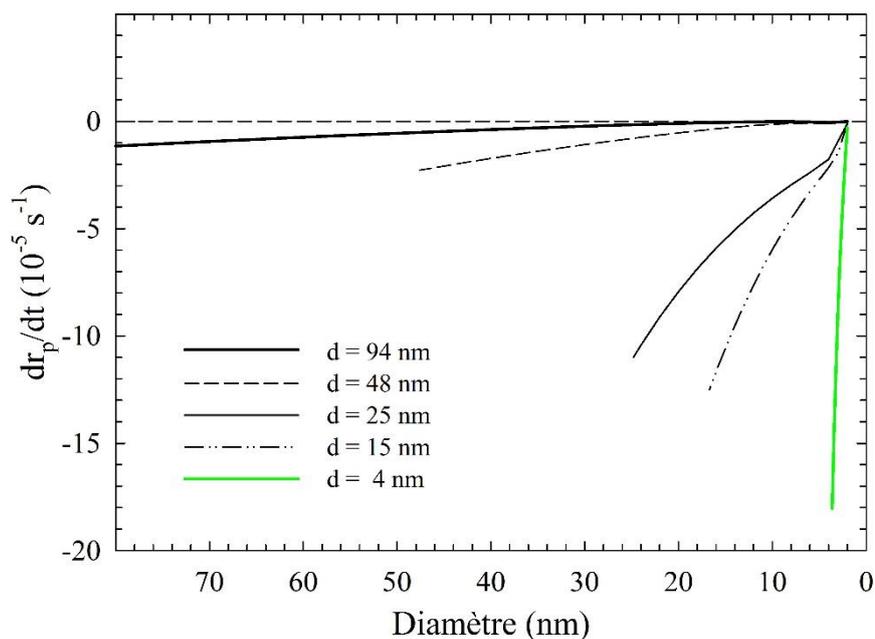


Figure VI.3 : Évolution de la vitesse de dissolution normalisée en fonction du diamètre pour les 5 tailles de NPs, calculée avec les paramètres (tableau VI.1) du modèle avec retours balistiques.

de la vitesse de dissolution des NPs en fonction du diamètre de la NP. Tandis que la vitesse est constante dans la première étape, sa valeur absolue diminue et atteint zéro dans la deuxième étape de la dissolution pour le modèle à taux balistique variable, ce qui a été identifié et confirmé par la simulation de KMC. Dans le modèle avec retours balistiques, **pour n'importe quelle taille de NPs, la valeur absolue de la vitesse de dissolution diminue toujours jusqu'à l'état stationnaire**. C'est le comportement espéré du modèle avec retours balistiques. En effet, alors que la concentration de soluté dans la matrice augmente de façon continue, corrélativement la vitesse doit diminuer. Mais cela n'est pas correct dans le cas du système Au-SiO₂. En outre, cette comparaison vérifie le fait qu'avec des données expérimentales insuffisantes, un modèle théorique peut être ajusté mathématiquement à l'expérience alors qu'il n'est pas justifié du point de vue de la physique.

VI.C. Conclusions

Nous avons développé un modèle de dissolution sous irradiation prenant en compte les retours balistiques, c'est-à-dire que les atomes peuvent être déplacés balistiquement de la NP vers la matrice et en sens inverse. Ce modèle peut donc être

répertorié dans les approches de *full account of forced mixing*. Il sera particulièrement intéressant pour les systèmes dans lesquels la concentration de soluté est élevée et la contribution des atomes revenant de la matrice vers la NP initiale joue ainsi un rôle important. C'est le cas de l'acier martensitique ferritique renforcé par dispersion d'oxydes (ODS) : $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_1\text{W}_{0.3}\text{Ti} + 0.6\text{Y}_2\text{O}_3$, dénommé $\text{Fe}_{18}\text{Cr-Y}_2\text{O}_3$, et qui est l'un des alliages développés pour des applications nucléaires. Notre modèle sera prochainement testé sur cet alliage du CEA-Saclay.

VII. MISE EN FORME PAR IRRADIATION

À basse température, lorsque des NPs métalliques enfouies dans une matrice de silice sont irradiées par des ions dans le régime de dépôt d'énergie nucléaire, elles se dissolvent et il se forme de nouveaux précipités. Dans le régime de dépôt d'énergie électronique, les NPs sont déformées et s'allongent suivant la direction de l'ion incident. Ce processus est connu sous le nom d'effet de mise forme de NPs irradiées par des SHI. Cet effet a attiré l'attention de tous les chercheurs qui travaillent dans le domaine de l'irradiation des matériaux, non seulement en raison des applications pratiques mais aussi pour son intérêt fondamental. Des travaux ont été effectués par l'expérience, la théorie et la simulation pour comprendre ce qui se passe pendant le processus de mise en forme. Quelques mécanismes ont été proposés et quelques tentatives ont été réalisées pour confirmer ou infirmer ces hypothèses. Certaines idées sont crédibles mais le mécanisme de la mise en forme de NPs métalliques irradiées par des SHI n'est pas établi de manière définitive. Ainsi, je souhaiterais y apporter ma contribution.

L'objectif de ce chapitre est d'analyser et de confronter entre eux les résultats expérimentaux et théoriques ainsi que les simulations afin de proposer le mécanisme le plus probable. Cette hypothèse sera ensuite testée à l'aide d'une nouvelle technique de simulation développée dans ce but. Puis, le mécanisme sera validé par une comparaison des résultats de la simulation aux résultats expérimentaux.

VII.A. Mécanisme le plus probable de la mise en forme

À partir des résultats expérimentaux présentés dans le § II.C, on constate que la plupart des déformations des NPs sont observées dans les nanocomposites qui contiennent des NPs métalliques enfouies dans une matrice hôte, par exemple une

VII. Mise en forme par irradiation

matrice de silice. Cette déformation a également été obtenue dans le cas d'un système de NPs colloïdales cœur-coquille Au-silice. Ces deux cas semblent différents, mais en fait les NPs métalliques sont toujours entourées par de la silice. La question qui se pose alors est de savoir s'il est nécessaire que les NPs soient couvertes par la silice ou non. Et si ce n'est pas de la silice, la matrice peut-elle être composée de n'importe quel matériau ou pas ? Enfin, nous nous interrogeons sur le rôle de chaque élément du système. Pour répondre à ces questions qui aideront à déterminer le mécanisme du phénomène de la mise en forme, il faut analyser les propriétés des échantillons et leurs relations avec les paramètres d'irradiation, comme l'énergie et le flux d'ions incidents, la fluence et la température.

VII.A.1. Influence de la matrice sur la mise en forme

La première conclusion de mes réflexions concerne l'influence de la matrice sur la mise en forme des NPs irradiées par des SHI. **Les NPs doivent être enfouies dans une matrice amorphe ou amorphisable sous irradiation pour que la mise en forme se produise.**

La première preuve en est donnée dans une série d'articles publiés entre 2004 et 2006 [Roo04, Pen05, Pen06]. Aucun changement de la forme de NPs métalliques n'est observé lorsqu'elles sont simplement déposées sur un substrat. D'autre part, la mise en forme n'est trouvée pour la partie métallique de NPs colloïdales cœur-coquille que si le cœur est métallique (cœur d'or de 14 nm de diamètre) et si la coquille de silice est assez épaisse [Roo04, Pen05, Pen06]. Les auteurs ont montré que l'élongation de la NP d'or ne se produit que si l'épaisseur de la coquille de silice est supérieure à 20 nm. Par contre, quand ils ont inversé la composition du système (cœur de silice - coquille d'or), le colloïde est élargi perpendiculairement à la direction de l'ion incident et contracté dans cette direction [Pen08a, Pen08b]. Dans ce cas, la déformation du système cœur-coquille silice-or est attribuée uniquement à l'effet marteau s'exerçant sur le cœur de silice. Le changement de forme associé de la coquille d'or est attribué à l'écoulement visqueux induit par l'irradiation qui conduit à l'adoucissement du métal. De plus, ils ont montré que la coquille d'or limite la déformation du cœur de silice. Lorsque l'épaisseur de la coquille d'or dépasse 100 nm, la déformation du cœur de silice est presque entièrement supprimée. Par conséquent, pour obtenir la mise en

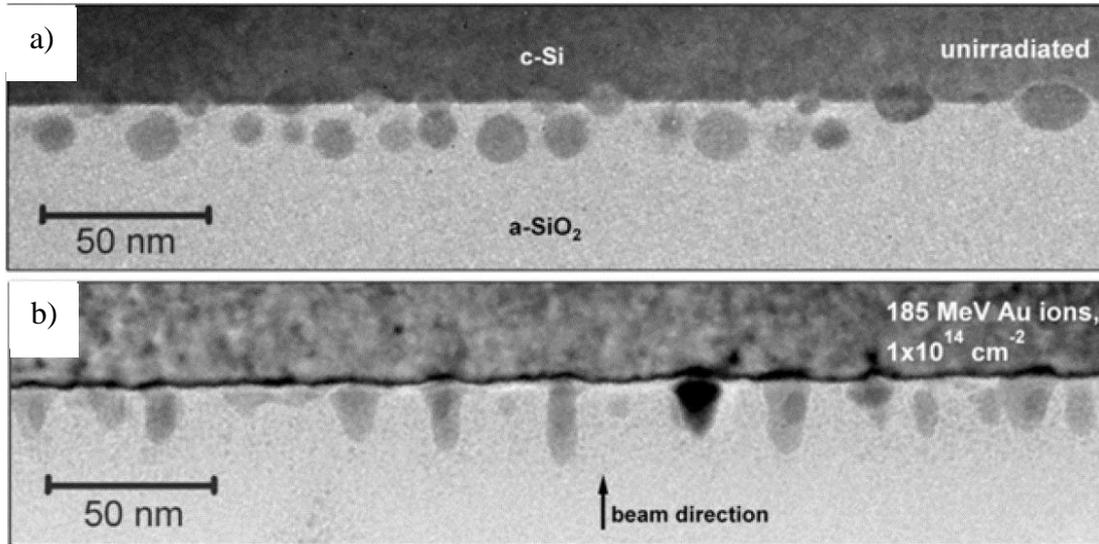


Figure VII.1 : Images micrographiques de TEM de NPs d'étain situées à l'interface SiO_2 amorphe-Si cristallin, a) avant irradiation et b) après irradiation avec des ions d'or de 185 MeV à la fluence de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

forme de NPs métallique sous irradiation, il est nécessaire que la NP soit entourée par une matrice hôte.

En fait, la présence d'une matrice hôte n'est pas suffisante pour que la déformation se produise. Il faut qu'elle soit amorphe ou au moins amorphisable sous irradiation. Toutes les expériences montrent que la mise en forme de NPs ne peut pas être réalisée dans les matrices qui résistent à l'irradiation. Par exemple, la déformation n'est pas obtenue pour des NPs enfouies dans une matrice de semi-conducteur cristallin d'Al-As [Har06]. Al-As est connu pour être un matériau extrêmement résistant à l'irradiation dans tous les régimes de dépôt d'énergie, nucléaire et électronique. En plus, dans le régime de dépôt d'énergie électronique, la formation d'une trace dans Al-As n'est pas observée. Une autre preuve très intéressante a été obtenue sur un système de NPs d'étain situées à l'interface entre une couche de silice amorphe (a-SiO_2) et une couche de silicium cristallin (c-Si) et irradiées par des SHI. Des images de TEM sont données sur la figure VII.1 [Giu08b]. Cet échantillon permet d'avoir une comparaison directe de l'effet de mise en forme d'une NP dans deux matrices différentes. Comme Al-As, le silicium cristallin est très résistant à l'irradiation par des SHI et la formation d'une trace d'ion n'a jamais été observée. La figure VII.1b montre que l'élongation de la NP se produit dans la silice amorphe

VII. Mise en forme par irradiation

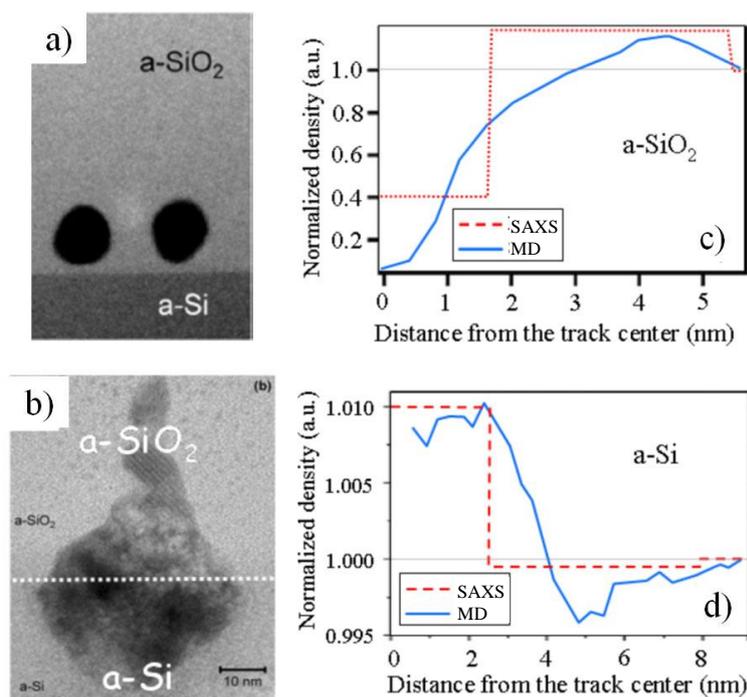


Figure VII.2 : Micrographies de TEM de NPs d'or situées à l'interface de $a\text{-SiO}_2/a\text{-Si}$. a) avant irradiation, b) après irradiation avec des ions d'or de 185 MeV à une fluence de $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [Rizza, non publié]. Distribution de la densité radiale mesurée par SAXS (lignes pointillées) et obtenue par simulation de MD (lignes continues) dans une trace de $a\text{-SiO}_2$ (c), et dans une trace de $a\text{-Si}$ (d) [Klu08].

comme prévu mais pas dans le silicium cristallin.

La deuxième conclusion est aussi tirée des expériences précédentes. **La mise en forme requiert la formation d'une trace de l'ion incident dans la matrice hôte.** Grâce à la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), Kluth et coll. ont étudié la structure de la trace [Klu08]. Ils ont déterminé comment la densité du matériau varie avec la distance au centre de la trace. Dans l'exemple suivant, je montre comment le processus de mise en forme est influencé par la distribution de la densité radiale dans la trace de l'ion. La figure VII.2a présente un système expérimental de NPs d'or situées à proximité ou à une interface de silice et de silicium amorphe (a-Si). La figure VII.2b montre le système après irradiation. Les deux matrices de silice et de silicium sont amorphes et le passage de l'ion incident fait apparaître une trace dans les deux matrices. Pourtant, lorsqu'une NP est étirée dans la silice, elle reste de forme sphérique dans le silicium amorphe. Maintenant, examinons les différences de

structure entre les deux traces formées. Les figures VII.2c et VII.2d montrent les distributions de la densité radiale dans la trace de silice amorphe (VII.2c) [Klu08] et dans la trace de silicium amorphe (VII.2d) [Bie13] mesurées par SAXS et obtenues également par simulation de MD. Les mesures par SAXS et les résultats de la simulation sont en bon accord et montrent : 1) une trace de structure cœur-coquille dans les deux matrices, par contre, 2) alors que la trace dans la silice a un cœur de très basse densité et une coquille de haute densité comparée à la densité du matériau avant irradiation, la trace dans le silicium amorphe a une structure inverse. C'est-à-dire que la trace de silicium a un cœur de haute densité et une coquille de basse densité comparée à la densité du silicium avant irradiation. En fait, le changement de densité dans la trace de silicium est très faible comparé au changement dans la trace de silice. Cet exemple montre la **nécessité de la formation d'une trace de structure cœur-coquille « moins dense-plus dense » dans la matrice hôte lors du processus de mise en forme**. C'est la troisième conclusion pour l'influence de la matrice hôte sur la mise en forme. **Le cœur moins dense de la trace va augmenter le potentiel de mouvement des atomes métalliques dans la trace pendant le processus d'irradiation.**

VII.A.2. Rôle de la NP dans sa mise en forme

On a déjà montré, dans la partie II.C du chapitre II, un très bon accord entre les résultats expérimentaux de Rizza et coll. sur le changement de forme par irradiation des NPs d'or de tailles différentes et les résultats obtenus par la simulation de la pointe thermique 3D de Dufour et coll. [Riz12]. Sous irradiation avec des ions Kr de 74 MeV, les NPs de tailles inférieures à 10 nm de diamètre sont toutes vaporisées, elles retrouvent ensuite leur forme sphérique. Les NPs de tailles comprises entre 10 et 30 nm sont toutes fondues, elles se transforment totalement en nanobâtonnets. D'autre part, les NPs de tailles comprises entre 30 et 70 nm sont fondues partiellement, prennent plus de temps pour être déformées, et les formes obtenues comportent des facettes. Par contre, les NPs de tailles plus grandes que 70 nm de diamètre ne sont pas fondues sous irradiation, ainsi elles conservent leur forme initiale sphérique. Tout cela montre qu'une condition nécessaire à la déformation est **la fusion de la NP métallique pendant l'irradiation.**

VII.A.3. Mécanismes proposés pour la mise en forme

Reposant sur les conclusions précédentes à propos du rôle de la matrice et de la NP dans la mise en forme, plusieurs hypothèses de mécanisme ont été proposées.

VII.A.3.a) Mécanisme dû à l'effet marteau

Les matériaux amorphes soumis à une irradiation dans le régime de dépôt d'énergie électronique subissent une déformation. L'échantillon s'allonge perpendiculairement et s'aplatit parallèlement à la direction de l'ion incident. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet marteau et a été découvert par Klaumünzer et coll. [Kla83], puis décrit par Trinkaus et Riazanov [Tri95a, Tri95b, Tri96, Tri98]. Pendant le passage de l'ion, la dilatation thermique rapide dans la trace de l'ion conduit à une contrainte de cisaillement qui est relaxée par écoulement visqueux. Puis, du refroidissement rapide résulte alors la déformation visqueuse. La déformation de la trace représente le défaut mésoscopique qui est le résultat de l'effet marteau. L'effet global est dû à la somme de toutes les déformations visqueuses produites par les impacts successifs des ions individuels.

Le rôle de l'effet marteau, qui s'exerce sur la matrice amorphe, dans le processus de mise en forme des NPs a été discuté par plusieurs auteurs. En particulier, il a été avancé que la contrainte dans les plans perpendiculaires à la trace, causée par la déformation de la matrice, agirait sur la NP et la déformerait [Roo04]. Autrement dit, la NP serait comprimée suivant les directions perpendiculaires à la trajectoire de l'ion incident, ce qui provoquerait son élongation dans la direction de l'ion. Cependant, Klaumünzer a démontré que cette contrainte est faible et insuffisante pour déformer une NP solide [Kla06]. La NP doit également jouer un rôle actif dans le processus de sa mise en forme. C'est-à-dire que la NP doit fondre, ce qui est confirmé par le modèle de la pointe thermique 3D. À notre avis, l'effet marteau peut accentuer un peu la déformation des NPs mais ne peut pas être la cause principale de cette déformation.

VII.A.3.b) Mécanisme dû à la diffusion atomique

Il existe une autre analyse du processus de mise en forme qui repose sur le mécanisme de *pressure solution creep* décrit par Shimizu et coll. [Shi-95]. Dans ce mécanisme, la NP est à l'état liquide. Elle subit une contrainte dans les plans perpendiculaires à la trace par l'effet marteau que l'on vient de décrire. Les atomes de

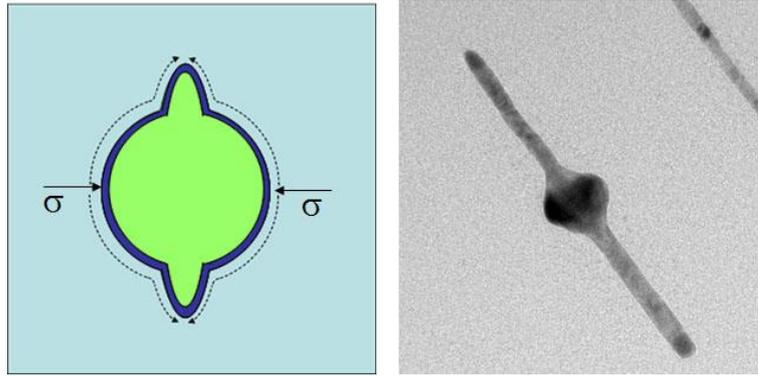


Figure VII.3 : Illustration du mécanisme de mise en forme reposant sur la diffusion thermique des atomes à la surface de la NP fondue en direction de la trace de l'ion. Cette diffusion serait renforcée par la contrainte dans le plan, σ , conséquence de l'effet marteau sur la matrice (voir § VII.A.3.a.).

la NP diffuseraient alors depuis la région de contrainte élevée (équateur) vers la région de faible contrainte (pôles) qui est située dans la trace de la silice. Dans ces conditions, le coefficient de diffusion serait plus élevé parce que renforcé par la contrainte. La recristallisation se produirait dans la zone de faible contrainte, ce qui expliquerait l'allongement de la NP dans l'axe de l'ion incident. Ce mécanisme est illustré par la figure VII.3.

Cette hypothèse, donnée par Rizza et coll. en 2011, a été beaucoup discutée dans la communauté scientifique de l'irradiation, mais elle n'a jamais été confirmée de façon convaincante.

Réalisons maintenant une estimation du temps nécessaire pour qu'un atome d'une NP d'or de 16 nm de diamètre diffuse de l'équateur de la NP jusqu'à l'un de ses pôles situé dans la trace. La valeur du coefficient de diffusion de l'or au point de fusion dans un état hors contrainte vaut $\sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. On suppose que sous l'effet de la contrainte cette valeur est 10 fois plus grande, donc $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ou $D=10^5 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$. La distance que l'atome doit parcourir est $l=2\pi \times r/4=4\pi \text{ nm}$. Ainsi, le temps nécessaire, $t=l^2/D$, est inférieur à 1 ms, ce qui est huit ordres de grandeur plus grand que la durée de l'élévation de température calculée par la pointe thermique 3D ($\sim 10 \text{ ps}$). Par conséquent, cette diffusion n'est pas responsable de la déformation de la NP. Cela montre que ce mécanisme ne peut pas expliquer à lui seul la mise en forme. Il peut y contribuer mais certainement très peu.

VII. Mise en forme par irradiation

VII.A.3.c) Mécanisme dû à la dilatation

Une condition pour la déformation d'une NP métallique est qu'elle soit fondue pendant l'irradiation. Sa fusion est tellement rapide que le liquide conserve la densité du solide cristallin. Ensuite, la NP va se dilater *a priori* dans toutes les directions pour atteindre la densité du liquide. En fait, la direction privilégiée de la dilatation sera celle de la trace de la matrice hôte. En effet, la faible densité du cœur de la trace facilitera la dilatation de la NP liquide. Cette idée nous amène à une autre proposition de mécanisme de mise en forme qui repose sur la dilatation de la NP.

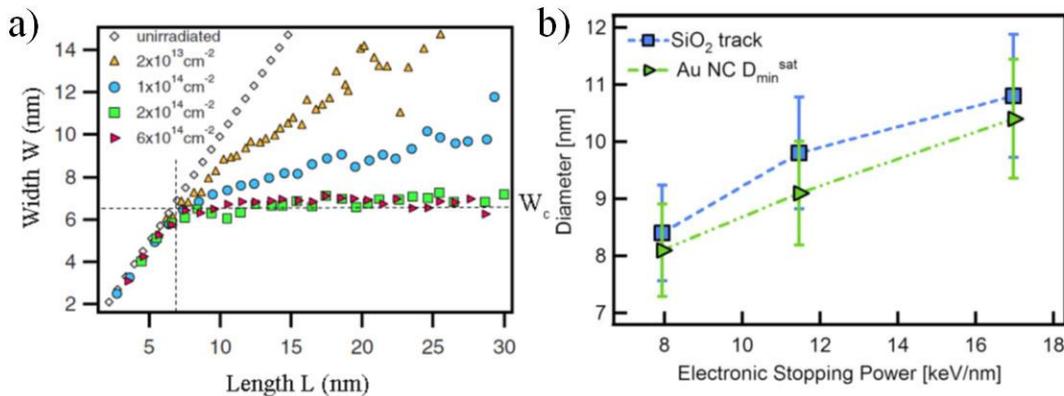


Figure VII.4 : a) Relation entre la largeur, W , et la longueur, L , de la NP d'or irradiées à différentes fluences d'irradiation. b) Comparaison du diamètre total de la trace de l'ion incident à la largeur saturée de la NP d'or irradiée en fonction de la perte d'énergie électronique de l'ion. [Klu09]

Maintenant, examinons le cas où les NPs sont totalement déformées sous irradiation. En 2009, Kluth et coll. ont irradié des NPs d'or sphériques de différentes tailles initiales avec des ions d'or de 185 MeV. Ils ont étudié la relation entre la largeur, W , et la longueur, L , du nanobâtonnet obtenu après irradiation à différentes fluences. Leurs résultats sont rapportés sur la figure VII.4a [Klu09]. À la fluence de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, la déformation est observée uniquement pour les NPs dépassant un diamètre seuil, à savoir $W_c = 6.5$ nm. Les NPs d'un diamètre initial inférieur à cette valeur restent de forme sphérique tandis que celles qui sont plus grandes, s'allongent. Simultanément, L augmente significativement pour des fluences supérieures à $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Le processus d'élongation continue jusqu'à ce que la largeur W atteigne une valeur proche de la valeur seuil, $W \approx W_c$. Ensuite, cette largeur ne change plus lorsque l'on augmente

la fluence d'irradiation. On dit alors que la largeur est saturée. De plus, Kluth et coll. ont également comparé le diamètre total de la trace de l'ion à la largeur saturée des NPs d'or en fonction du pouvoir d'arrêt électronique en faisant varier l'énergie de l'ion incident. Cette comparaison est présentée sur la figure VII.4b [Klu09]. Il est clair que les deux grandeurs évoluent quasi-linéairement avec le pouvoir d'arrêt électronique. La largeur saturée de la NP est toujours inférieure mais proche de la valeur du diamètre de la trace. Cela est cohérent avec l'hypothèse précédemment proposée, selon laquelle la dilatation de la NP fondue ne se produit que dans la trace *moins dense* de la silice. Actuellement, il n'existe aucune expérience permettant de suivre le processus de passage d'un ion pour confirmer cette idée. Le seul moyen de le faire est la simulation par MD.

La première simulation par MD a été réalisée par Leino et coll. en 2014 [Lei14]. Les résultats obtenus montrent qu'après le passage d'un ion incident, une NP d'or de 12 nm de diamètre est complètement fondue au bout de quelques picosecondes. Dans le même temps, une trace de structure cœur-coquille *moins dense-plus dense* d'environ 10 nm de diamètre se forme dans la matrice de silice. L'élongation de la NP se produit en un temps de 5 à 20 ps après l'impact, par écoulement de l'or liquide dans le cœur *moins dense* de la trace de silice. Après 20 ps, la trace s'est refroidie et revient à l'état solide, et alors le processus d'élongation s'arrête. À partir de leurs résultats, les auteurs ont interprété que la mise en forme de NPs d'or irradiées par des SHI est due à l'écoulement de l'or liquide dans la trace *moins dense* de la matrice hôte.

Grâce à la simulation par MD, Leino et coll. ont rapporté pour la première fois que le mécanisme de la mise en forme de NPs sous irradiation par des SHI reposait sur la dilation de la NP fondue dans la trace moins dense de la matrice hôte. Cependant, certaines approximations dans leur modèle de simulation permettent d'avoir des doutes sur l'exactitude des résultats obtenus. Par exemple, le profil de l'énergie déposée par l'ion d'or de 164 MeV aux atomes d'or de la NP est une donnée d'entrée de la simulation. Un profil uniforme pour tous les atomes de 0.5 eV/atome a été choisi, ce qui est suffisant pour fondre la NP et en accord avec la température obtenue par le modèle de la pointe thermique 2D d'Awazu et coll. [Awa09]. Mais ce modèle de la pointe thermique 2D est impropre à la description de l'évolution de la température des grandes NPs (voir § II.C). En plus, la simulation a été réalisée avec des potentiels de

VII. Mise en forme par irradiation

paires pour les interactions Au-Si et Au-O, ce qui n'est peut-être pas la meilleure approche, surtout à l'interface entre la NP et la matrice. Tout cela pourrait expliquer pourquoi cette modélisation ne permet pas de reproduire l'expérience. En effet, l'élongation sous irradiation a abouti à une forme à facettes dans le cas d'une NP d'un diamètre initial de 12 nm au lieu de la forme en bâtonnet obtenue expérimentalement [Klu08].

Malgré les interrogations qui persistent, la simulation de Leino et coll. a montré qu'un mécanisme dû à la dilatation de la NP était plausible. Parmi les mécanismes examinés, le plus probable est celui de la dilatation. Nous proposons de le tester par une méthode alternative que nous avons développée au cours de ce travail.

VII.A.3.d) Proposition d'un mécanisme pour la mise en forme

Nous décrivons à présent le mécanisme le plus probable que l'on peut proposer pour la mise en forme de NPs métalliques irradiées par des SHI.

Considérons un système qui contient une NP métallique enfouie dans une matrice amorphe, par exemple de la silice. Quand un SHI traverse l'échantillon, il interagit avec les atomes du système par des collisions inélastiques. L'ion dépose d'abord son énergie aux électrons situés à proximité de sa trajectoire. Ces électrons transfèrent à leur tour de l'énergie aux électrons voisins. L'énergie est ensuite transférée aux noyaux à travers le couplage électron-phonon. Les électrons et les noyaux ayant reçu de l'énergie chauffent le système localement au voisinage de la trajectoire de l'ion incident. Par conséquent, il se forme une trace très chaude dans la silice. Quant à la NP métallique, cela dépend de sa taille, elle peut être vaporisée, totalement ou partiellement fondue, ou encore rester à l'état solide. Suivant le modèle de la pointe thermique, puisque la constante de couplage électron-phonon est beaucoup plus élevée pour la silice que pour les métaux cristallins, la silice est chauffée avant la NP. La température dans la trace de la silice est aussi plus élevée que dans la NP. Le temps de chauffage du système est très rapide, il est de l'ordre de 0.1 ps.

Comme la NP est brutalement fondue, le liquide apparaît à la densité du solide, puis se dilate. Si la taille de la NP était plus petite que la taille de la trace, elle pourrait se dilater dans toutes les directions de l'espace. En fait, la taille de la NP est plus grande que le diamètre de la trace de silice, et la région privilégiée dans laquelle la NP liquide

peut se dilater est celle de la trace parce que la densité y est plus faible. La région de la matrice en dehors de la trace est froide et beaucoup plus dense, alors elle empêche la dilatation de s'y produire. Par conséquent, la NP se dilate suivant la direction parallèle à la trajectoire de l'ion incident. L'élongation s'arrête quand la NP est totalement dilatée ou bien lorsque la trace s'est refroidie. L'ensemble du processus se déroule en quelques picosecondes, puis le système recristallise en revenant à la température ambiante avant l'arrivée de l'ion suivant. Chaque ion incident modifie un peu la forme de la NP, ce qui finalement lui donne une forme de nanobâtonnet si l'irradiation dure suffisamment longtemps.

En conclusion, **le mécanisme le plus probable de la mise en forme d'une NP irradiée par des SHI est la dilatation de la NP à l'état liquide dans la trace moins dense de la matrice hôte**. L'effet marteau indirect sur la NP (compression suivant les directions perpendiculaires à la trajectoire de l'ion incident ; voir § VII.A.3.a) peut favoriser l'écoulement du métal liquide dans la direction de l'ion incident, mais en n'y jouant qu'un rôle du deuxième ordre.

VII.B. Simulation de la mise en forme

Nous avons vu que, dans le mécanisme le plus probable, la déformation de la NP est due à la dilatation thermique qui lui permet d'atteindre la densité de l'état liquide. Cette relaxation se déroule dans la trace chaude et moins dense de la silice parce que c'est l'endroit le plus favorable à l'écoulement du métal.

La simulation sera d'abord utilisée pour vérifier la pertinence du mécanisme proposé. En effet, la simulation que nous développons repose sur le mécanisme proposé. Si les résultats expérimentaux sont reproduits de façon satisfaisante par la simulation, le mécanisme sera validé.

Les données expérimentales utilisées sont les résultats obtenus par Rizza et coll. [Riz12] et présentés dans le § II.C.3. Il s'agit de NPs d'or enfouies dans une matrice de silice et irradiées avec des ions de krypton de 74 MeV. La simulation concerne trois régimes de déformation selon la taille initiale de la NP : déformation en nanobâtonnet, en NP à facettes, ou pas de changement de forme. Ces déformations sont le résultat de centaines ou de milliers de passages successifs d'ions incidents. Une comparaison des

VII. Mise en forme par irradiation

résultats de la simulation aux données expérimentales sera effectuée pour savoir s'ils sont en accord ou non. Le but est de valider notre modèle de mécanisme ou de déterminer les corrections à y apporter pour proposer finalement un bon mécanisme de la mise en forme des NPs d'or.

Après la validation du modèle, la simulation sera utilisée pour étudier la déformation de NPs sous irradiation, non seulement pour l'or mais aussi pour d'autres métaux (argent, cobalt, platine,...) en faisant varier des paramètres du modèle.

Parmi les méthodes de simulation existantes, la MD serait le meilleur choix pour étudier le processus de la mise en forme. Malheureusement, des simulations par MD ont déjà été réalisées sur l'irradiation du nanocomposite Au-SiO₂ par Leino et coll. [Lei14]. Cette méthode est bien adaptée parce qu'elle ne fait pas d'hypothèses sur les mécanismes. Si on dispose d'une modélisation satisfaisante des interactions interatomiques et d'une bonne façon d'y introduire les effets d'irradiation, la simulation nous donne les mécanismes microscopiques. Mais, les potentiels d'interaction sont difficiles à développer dans le cas d'un nanocomposite et la pertinence des résultats des simulations dépend fortement de leur qualité. Si les potentiels ne sont pas adaptés au phénomène, les résultats ne correspondent pas au système physique étudié. C'est en partie le cas des simulations de Leino et coll. [Lei14]. Nous aurions pu améliorer la qualité des simulations en développant de nouveaux potentiels d'interaction pour le nanocomposite Au-SiO₂, mais ce projet aurait été trop ambitieux pour être réalisé en seconde partie de thèse et de plus sans garantie de succès. D'autre part, la taille du système simulé et la durée de la simulation sont limitées. Par exemple, il est pratiquement impossible de simuler un processus qui dure plus de quelques nanosecondes, ce qui correspond dans notre cas aux passages de quelques dizaines d'ions incidents. Un grand système qui contient plus de 10^7 atomes \approx une NP d'or de 35 nm de rayon est également très difficile à simuler par MD. Le but de notre simulation demande plus que ce que la méthode de MD peut nous apporter. Pour toutes ces raisons, nous avons abandonné l'idée de nouvelles simulations.

La méthode de simulation dont on a besoin doit satisfaire les conditions suivantes. 1) Elle doit simuler efficacement un nanocomposite Au-SiO₂ dont la taille

des NPs peut varier de 10 à 100 nm de diamètre. 2) Elle doit permettre de suivre une longue irradiation impliquant les passages successifs de centaines ou de milliers d'ions incidents. 3) Elle ne doit pas consommer trop de temps de calcul. 4) Elle doit être suffisamment simple pour faciliter son développement et le changement des paramètres afin d'accéder au maximum de cas possibles de la mise en forme. Ainsi, on a pensé à une simulation qui met en œuvre notre mécanisme de la déformation et contient toutes nos connaissances du processus de la mise en forme. Cela inclut donc l'information de la dilatation de la NP dans la trace moins dense de la matrice quand le système est à très haute température, le changement de la température ou des zones de différentes densités du système, etc. Cette simulation nous donnera finalement les résultats du mécanisme imaginé pour la mise en forme des NPs.

Les discussions précédentes sur la méthode nous aident maintenant à élaborer un modèle phénoménologique adapté à l'étude du processus de la mise en forme. On commence par construire le modèle de NP d'or enfouie dans une matrice de silice. La NP d'or est formée sur un réseau cfc parfait en 3D, avec le paramètre de maille, $a = \sqrt[3]{4/\rho}$, calculé à partir de la densité expérimentale de l'or pur, ρ . En revanche, les atomes de silicium et d'oxygène de la silice n'apparaissent pas de façon explicite dans le modèle. La matrice est prise en compte à travers les propriétés qui conditionnent la dilatation de la NP métallique.

Pendant le passage de l'ion incident, la NP est chauffée et change de phase, du solide au liquide. Dans la matrice de silice, on trouve une région solide de densité normale, et la trace fondue avec une partie moins dense et une partie plus dense. La densité est donc le paramètre le plus important du modèle. Nous traitons toujours la NP d'or sur un réseau cfc dont on ne change que le paramètre de maille pour obtenir la densité de l'or liquide. Dans la matrice, il n'y a que la densité de la silice qui est prise en compte. On définit ainsi, autour de la NP, des zones de différentes densités dans la matrice.

Un autre point particulier du modèle est l'absence d'interactions explicites entre les atomes du système. En effet, le but de ce modèle est de traiter la dilatation de façon phénoménologique comme un élément du mécanisme de la mise en forme, sans considérer le mécanisme de la dilatation. La modélisation phénoménologique de

VII. Mise en forme par irradiation

l'ensemble des éléments du mécanisme nécessite donc les informations les plus détaillées possibles.

Dans les expériences de Rizza et coll., la valeur du flux d'ions est de 3×10^9 ions $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dans ces conditions, on estime que le temps qui s'écoule entre deux collisions inélastiques successives avec une NP de 20 nm de diamètre vaut 106 s. Ce temps est suffisamment grand pour permettre à la NP de refroidir, recristalliser et relaxer dans un état équivalent à celui dans lequel elle se trouvait avant l'arrivée de l'ion incident. Par conséquent, **on peut considérer que l'état final du système est le résultat de la superposition des effets indépendants produits par chaque passage d'un ion**. Dans notre modèle, l'état final dépend donc des dilatations thermiques successives et indépendantes de la NP dans la trace moins dense de la silice provoquées par le passage des ions incidents. Pour comprendre comment la NP se dilate, à quelle vitesse et en combien de temps, il faut d'abord connaître l'état thermique du système après l'interaction entre un ion incident et les atomes de la cible. La méthode qui peut répondre à cette question est la simulation de la pointe thermique 3D de Dufour et coll. [Duf12].

Nous nous intéressons prioritairement à la déformation de la NP d'or sphérique en bâtonnet, ce qui concerne les NPs d'un diamètre initial compris entre 10 et 30 nm. Nous analysons ci-dessous les résultats de la pointe thermique 3D dans le cas de NPs de cette taille.

VII.C. Analyse des résultats de la pointe thermique 3D

La simulation de la pointe thermique 3D [Duf12] réalisée pour le nanocomposite Au-SiO₂ (figure VII.5) irradié par des SHI de krypton de 74 MeV [Riz12] donne l'évolution spatio-temporelle de la température du système. Précisons que les calculs ont été réalisés sur 1/8^e du système pour des raisons de symétrie.

Traisons d'abord cette évolution dans la NP. Le premier résultat intéressant pour notre simulation est l'évolution temporelle de la température des NPs de taille inférieure à 30 nm pendant le passage de l'ion incident. Quatre exemples de tailles (12, 16, 20 et 24 nm) sont présentés sur la figure VII.6. Dans tous les cas, la température évolue à partir de 300 K jusqu'à une température d'environ 2000-3000 K supérieure

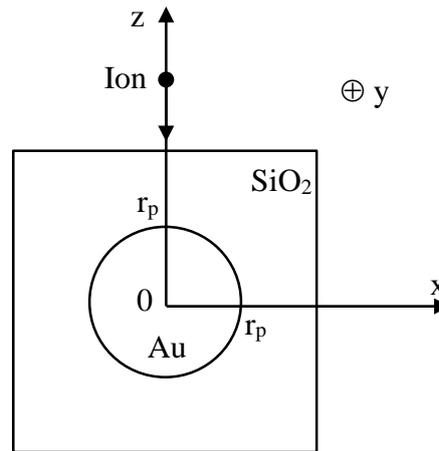


Figure VII.5 : Géométrie de la simulation de la pointe thermique 3D.

au point de fusion de l'or (1323 K) puis se maintient pendant quelques picosecondes. Autrement dit les NPs sont complètement fondus. Le temps pendant lequel la NP reste chaude n'apparaît pas très clairement sur la figure mais il est connu et vaut environ 10 ps pour une NP de 20 nm de diamètre [Rizz12]. Les NPs sont toujours chauffées du bord vers le cœur et le temps pour atteindre la fusion complète est proportionnel à leur taille. En effet, le temps de chauffage de la température ambiante à la température maximum dépend de la position dans la NP. Ce temps de chauffage est calculé de façon détaillée en différentes positions du plan xOz pour les quatre tailles de NPs. Cette évolution spatiale est donnée dans le tableau VII.1, une variation de 0.1 à 0.8 ps est observée. Pour la mettre en évidence, on divise le temps de chauffage en trois catégories repérées par des couleurs différentes. L'étendue des zones colorées indique clairement que les temps de chauffage augmentent prioritairement dans les régions de cœur et dans les grandes NPs.

L'évolution spatio-temporelle de la température dans la matrice de silice ne dépend pas de la taille de la NP enfouie. Cette évolution est donnée le long de l'axe de la trace d'irradiation par la figure VII.7. La silice est chauffée immédiatement après l'impact et avant la NP d'or. Plus la silice est proche de la NP, plus elle est chaude. En fait, la température au bord de la NP influence la température de la matrice située dans son voisinage. Aux temps plus longs, la trace évolue vers un état stationnaire dans lequel la température est toujours plus élevée que le point de fusion (2300 K). Cet état stationnaire dure environ 10 ps et peut être caractérisé par la cartographie de la température dans le plan xOz présentée dans le tableau VII.2. On y trouve des zones

VII. Mise en forme par irradiation

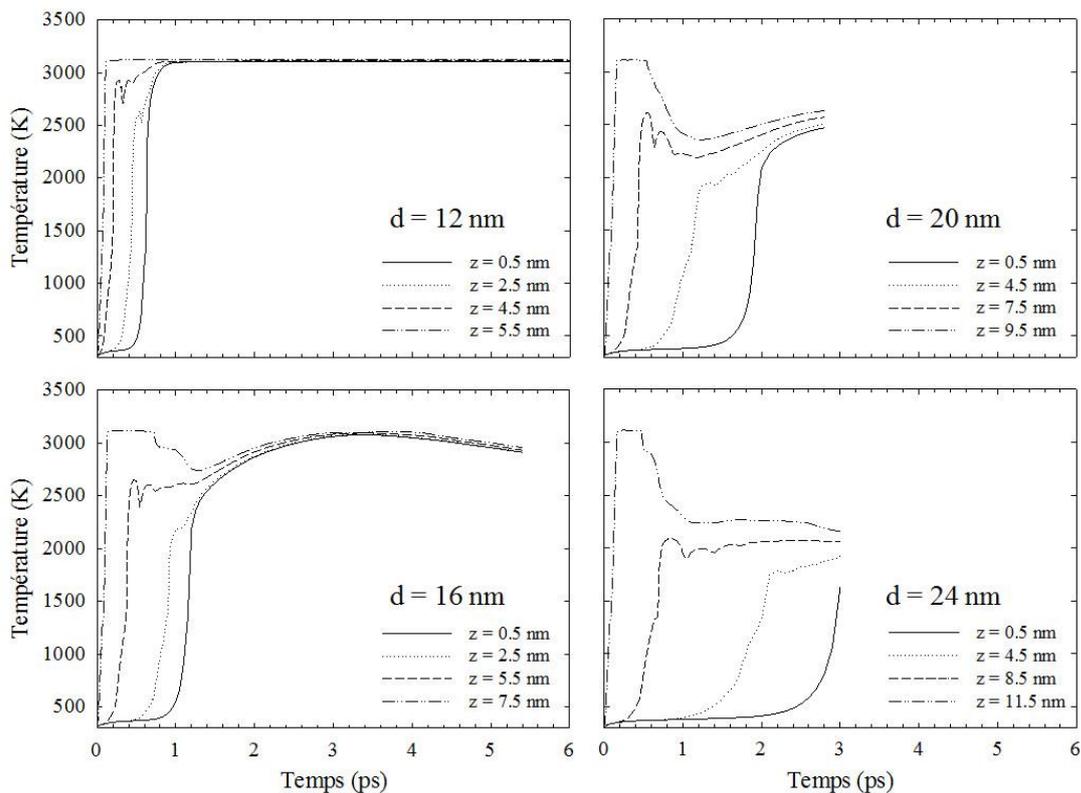


Figure VII.6 : Évolution en fonction du temps de la température de NPs d'or de différents diamètres ($d=12, 16, 20$ et 24 nm). Chaque graphique donne la température en quatre positions différentes ($x=0.5$ nm, $y=0$, z) de la NP, du cœur ($z=0$) vers le bord suivant la direction de l'ion incident (voir figure VII.5).

de différentes températures. Si la trace est définie comme la région de températures supérieures au point fusion de la silice ($T > 2000$ K), on obtient une largeur d'environ 11 nm de diamètre. La silice est plus chaude au centre de la trace et sa température diminue radialement jusqu'au bord. Cela peut constituer un début d'explication à la structure cœur-coquille moins dense-plus dense de la trace que nous avons déjà mentionnée.

En résumé, grâce aux résultats des simulations de la pointe thermique, on dispose d'une description détaillée de l'état thermique du nanocomposite Au-SiO₂ irradié. La durée pendant laquelle la trace dans la silice et la NP d'or sont simultanément à l'état liquide est de l'ordre de 50 ps. Pour la modélisation de notre nouvelle technique de simulation, il n'est pas nécessaire de connaître les températures précises de l'or et de la silice. **Ce qui compte c'est le changement de phase des constituants du système ou autrement dit leur changement de densité. Finalement, l'information retenue**

pour la simulation est la fusion complète de la NP d’or d’une taille inférieure ou égale à 30 nm. Il en est de même pour la trace dans la silice.

Tableau VII.1: Cartographie du temps de chauffage dans le plan xOz ($y=0$, voir figure VII.5) pour quatre diamètres, d , de NPs. Le temps est donné en ps et les coordonnées x, z sont en nm. Trois catégories de temps ont été définies : <0.2 ps (gris foncé), $0.2-0.4$ (gris clair) et >0.4 ps (blanc).

z\x	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5
5.5	0.11	0.11				
4.5	0.17	0.14	0.16	0.15		
3.5	0.19	0.14	0.18	0.15	0.22	
2.5	0.17	0.15	0.16	0.17	0.16	
1.5	0.19	0.15	0.14	0.14	0.16	0.21
0.5	0.17	0.14	0.18	0.16	0.18	0.22

d = 12 nm

z\x	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
9.5	0.16	0.16	0.16							
8.5	0.33	0.29	0.3	0.28	0.27					
7.5	0.38	0.36	0.34	0.29	0.27	0.26	0.25			
6.5	0.45	0.43	0.43	0.32	0.32	0.32	0.29	0.22		
5.5	0.51	0.53	0.41	0.41	0.40	0.39	0.36	0.32		
4.5	0.62	0.64	0.45	0.48	0.46	0.45	0.41	0.39	0.25	
3.5	0.61	0.71	0.50	0.49	0.55	0.54	0.52	0.44	0.25	
2.5	0.60	0.68	0.40	0.57	0.54	0.71	0.53	0.45	0.41	0.28
1.5	0.47	0.46	0.45	0.51	0.49	0.55	0.50	0.45	0.38	0.39
0.5	0.36	0.43	0.46	0.48	0.47	0.54	0.58	0.56	0.48	0.39

d = 20 nm

z\x	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5
7.5	0.14	0.13	0.12					
6.5	0.24	0.22	0.22	0.24	0.19			
5.5	0.23	0.27	0.20	0.22	0.22	0.20		
4.5	0.29	0.31	0.26	0.22	0.25	0.24	0.18	
3.5	0.35	0.37	0.28	0.29	0.26	0.24	0.24	
2.5	0.36	0.39	0.32	0.29	0.28	0.29	0.28	0.20
1.5	0.33	0.39	0.32	0.31	0.29	0.27	0.28	0.31
0.5	0.2	0.35	0.33	0.35	0.34	0.33	0.27	0.33

d = 16 nm

z\x	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5	10.5	11.5
11.5	0.16	0.16	0.16									
10.5	0.36	0.32	0.32	0.35	0.3							
9.5	0.45	0.44	0.44	0.48	0.33	0.29						
8.5	0.47	0.46	0.51	0.38	0.4	0.37	0.36	0.34				
7.5	0.58	0.64	0.66	0.48	0.47	0.46	0.45	0.46	0.37			
6.5	0.71	0.79	0.67	0.62	0.6	0.54	0.53	0.56	0.49	0.37		
5.5	0.8	0.73	0.68	0.61	0.58	0.6	0.67	0.64	0.61	0.47	0.31	
4.5	0.70	0.70	0.65	0.60	0.59	0.70	0.70	0.66	0.66	0.54	0.37	
3.5	0.70	0.60	0.64	0.60	0.65	0.65	0.75	0.70	0.59	0.67	0.49	
2.5	0.70	0.62	0.59	0.60	0.65	0.70	0.70	0.63	0.63	0.63	0.52	0.36
1.5	0.60	0.55	0.52	0.50	0.57	0.65	0.57	0.56	0.67	0.66	0.58	0.37
0.5	0.62	0.62	0.60	0.58	0.54	0.80	0.64	0.61	0.61	0.62	0.67	0.39

d = 24 nm

Après l’impact, les NPs de taille inférieure ou égale à 30 nm fondent brutalement puis se dilateront pour atteindre la densité de l’or liquide. La pointe thermique 3D nous renseigne sur l’état thermique du système mais ne donne aucune information sur l’évolution du système pendant le changement de température et notamment sur la dilatation de la NP. Pour accéder à cette information, on a besoin d’une autre méthode. Dans ce cas particulier, la simulation par MD en utilisant le modèle décrit dans la § III.B.3 peut nous aider. Le paragraphe suivant présente les résultats de notre étude par simulation de MD.

VII. Mise en forme par irradiation

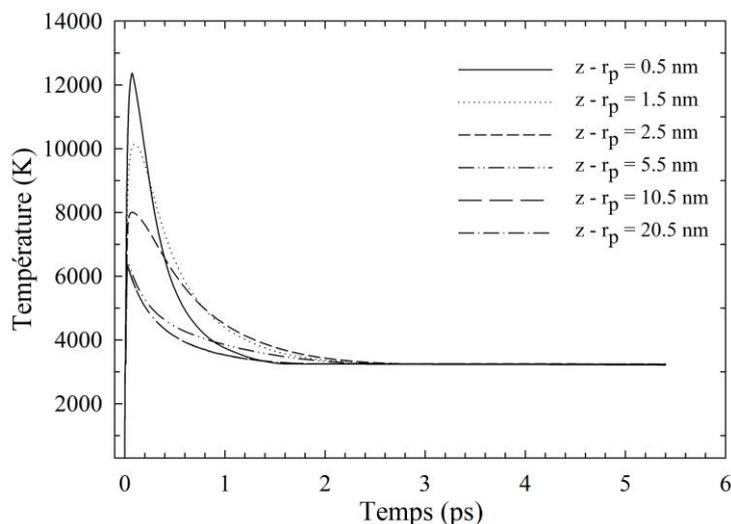


Figure VII.7 : Évolution de la température de la silice en fonction du temps en différentes positions ($x=0.5 \text{ nm}, y=0, z$) le long de l'axe de l'ion incident (voir figure VII.5). Chaque position est repérée par la distance mesurée à partir de la surface de la NP, $z-r_p$.

Tableau VII.2 : Cartographie de la température de la silice dans le plan xOz ($y=0$, voir figure VII.5) dans l'état stationnaire. La température est donnée en Kelvin et les coordonnées x, z sont en nm. Six catégories de températures ont été définies : $<1000 \text{ K}$ (bleu), $1000-1850 \text{ K}$ (gris), $1900-2250 \text{ K}$ (vert), $2300-2650 \text{ K}$ (jaune), $2700-2950 \text{ K}$ (orange), et $>3000 \text{ K}$ (rouge).

$z \backslash x$	0.5	1.5	2.5	3.5	4.5	5.5	6.5	7.5	8.5	9.5
15.5	3250	3220	3220	2700	2350	2000	1400	1000	700	500
14.5	3250	3220	3220	2750	2400	2050	1450	1000	700	500
13.5	3250	3220	3220	2800	2500	2150	1500	1050	770	500
12.5	3250	3220	3220	2950	2600	2240	1550	1100	770	500
11.5	3250	3220	3220	3220	2750	2400	1750	1300	850	600
10.5	3250	3220	3220	3220	2900	2570	1950	1450	1000	650
9.5	3250	3220	3220	3220	3220	2800	2300	1700	1220	770
8.5	3250	3220	3220	3220	3220	3220	2700	2000	1500	900
7.5				3220	3220	3220	2900	2550	1900	1300
6.5						3220	3220	2800	2350	1650
5.5							3220	3200	2650	1950
4.5								3200	2800	2300
3.5								3200	3200	2500
2.5									3200	2600
1.5									3200	2650
0.5									3200	2700

VII.D. Résultats des simulations de la dilatation par MD

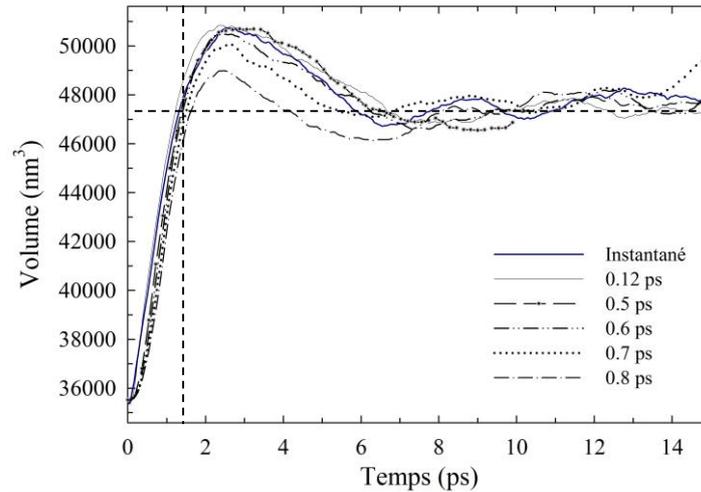


Figure VII.8 : Évolution du volume d'une NP de 4 nm de diamètre en fonction du temps pour différentes durées de chauffage. Le cas du chauffage instantané (ligne continue épaisse) constitue une référence de comparaison. Les deux lignes en pointillées permettent de déterminer le temps de la dilatation complète de la NP.

Des simulations par MD (voir § III.B.3) ont été réalisées pour étudier la dilatation thermique dans le vide de NPs d'or de différentes tailles. Considérons une NP qui subit une augmentation de température à partir de 300 K jusqu'à une température choisie égale à 1500 K et supérieure au point de fusion. Le but est de déterminer le temps de la dilatation complète pour différentes tailles de NPs. Ce temps sera ensuite comparé à la durée pendant laquelle le nanocomposite Au-SiO₂ reste à haute température. S'il est inférieur la NP aura le temps de se dilater complètement, sinon la dilatation ne sera que partielle.

Les résultats de la pointe thermique ont montré un décalage entre les temps de chauffage des atomes du bord et du cœur de la NP, de 0.11 ps à 0.8 ps. Nous désirons maintenant savoir si nous devons prendre en compte ce décalage dans le processus de dilatation de la NP intervenant dans la simulation de la mise en forme. Pour le savoir, des simulations par MD ont été réalisées pour une NP de 4 nm de diamètre en faisant varier le temps total de chauffage de 0 à 0.8 ps. Les résultats sont donnés par les évolutions du volume de la NP en fonction du temps présentées sur la figure VII.8. Dans tous les cas, le système répond immédiatement au changement de pression induit

VII. Mise en forme par irradiation

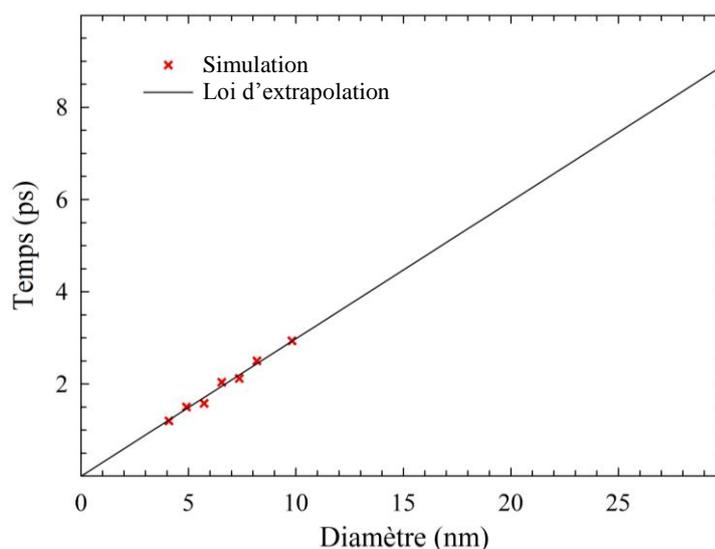


Figure VII.9 : Évolution du temps de dilatation complète de NPs en fonction de leur taille ; résultats de simulation (croix rouges), et loi d'extrapolation (ligne) déduite des résultats de simulation.

par le changement de température. La NP se dilate jusqu'à atteindre un volume maximal supérieur au volume d'équilibre qui correspond à une pression nulle. Puis le volume diminue et oscille de façon amortie autour de la valeur d'équilibre. Le volume maximal et l'amplitude des oscillations sont d'autant plus importants que les variations de la pression sont plus rapides à cause de temps de chauffage plus courts. C'est un effet dynamique de retour à un état d'équilibre. Alors que le temps de chauffage imposé varie, la vitesse de dilatation de la NP est quasiment la même si on l'observe à une échelle de temps de la ps. Il n'y a que l'amplitude des oscillations du volume maximal autour de la valeur d'équilibre qui change. On en arrive à la conclusion que les temps de chauffage donnés par la pointe thermique sont suffisamment courts pour n'influer que faiblement sur la vitesse de dilatation de la NP. **En conséquence, nous pourrions considérer que la NP d'or est chauffée instantanément dans le modèle de simulation de la mise en forme.**

On étudie maintenant le temps nécessaire à la dilatation complète de la NP, que nous appellerons temps de dilatation. Dans ce but, des simulations par MD ont été réalisées en faisant varier le diamètre de la NP d'or sphérique de 4 à 10 nm. On mesure le temps de dilatation jusqu'au moment où la NP passe par la valeur du volume d'équilibre (fig. VII.8) avant la première oscillation. Les temps de dilatation simulés

sont donnés par les croix rouges de la figure VII.9. On obtient une loi linéaire en fonction du diamètre de la NP, ce qui nous permet d'estimer par extrapolation les temps de dilatation de NPs de plus grandes tailles qui sont difficilement accessibles par MD. Cela montre que le temps de dilatation de NPs d'un diamètre inférieur à 30 nm ne dépasse pas 9 ps, alors que la durée pendant laquelle la trace dans la silice et la NP d'or sont simultanément à l'état liquide est de l'ordre de 50 ps. **Par conséquent, nous considérerons, dans notre modèle de simulation de la mise en forme, que les NPs d'or auront suffisamment de temps pour se dilater complètement pendant le passage d'un ion incident.**

VII.E. Développement de la simulation de la mise en forme

Nous savons que la température dans la trace est très élevée et conduit à une zone fondue dans la matrice de silice dont une partie est moins dense. **Cette zone moins dense est l'endroit privilégié pour accueillir facilement l'écoulement de l'or liquide.** Nous considérons de plus dans le modèle de simulation que **la trace ne présente pas plus de résistance que le vide à la dilatation complète de la NP.** Selon les résultats de la pointe thermique 3D la trace de silice se refroidit avant la NP [Riz12]. La forme de la NP encore liquide est ainsi déterminée par la silice solide qui l'entoure. Enfin, la NP se refroidit aussi et recristallise en conservant sa forme.

Le modèle de la mise en forme est mis en œuvre par une nouvelle technique de simulation. Elle permet de simuler de façon phénoménologique le résultat de l'ensemble des deux processus de dilatation et de recristallisation de la NP d'or à chaque passage d'un ion incident. Les mécanismes individuels de la dilatation et de la recristallisation ne sont pas décrits de façon explicite dans cette simulation.

Dans une première étape, on réalise la dilatation complète de la NP. On calcule la différence de volume de la NP entre les états liquide et solide en utilisant les densités expérimentales de l'or. Cette différence donne le volume d'or qui s'écoule dans la trace à chaque passage d'ion incident. Dans une deuxième étape, on réalise la recristallisation parfaite de la NP qui retrouve alors la densité de l'état solide. La contraction qui l'accompagne se produit dans les trois directions de l'espace. Le processus de dilatation-recristallisation est répété à chaque passage d'un ion incident.

VII. Mise en forme par irradiation

Dans un souci de simplicité, nous avons choisi de faire passer tous les ions par le centre de la nanoparticule alors qu'expérimentalement ce n'est évidemment pas le cas. C'est une approximation qui ne devrait pas influencer beaucoup sur la forme finale de la NP.

VII.F. Résultats de la simulation de la mise en forme

Nous présentons maintenant les résultats de la simulation de la mise en forme de NPs sphériques d'un diamètre compris entre 10 et 30 nm.

VII.F.1. Mise en forme d'une NP de 16 nm

Le résultat de la première simulation est présenté sur la figure VII.10. Ce sont les morphologies successives d'une NP sphérique d'un diamètre initial de 16 nm irradiée jusqu'à l'état stationnaire. Cette simulation a été réalisée avec une trace moins dense d'une largeur de 10 nm car c'est la largeur du nanobâtonnet obtenu expérimentalement. La NP simulée se déforme progressivement jusqu'à donner un bâtonnet d'une largeur proche de celle de la trace. Ensuite, alors que l'irradiation est prolongée, la forme de la NP ne change plus, on a atteint l'état stationnaire. Notre simulation a donc reproduit la déformation en nanobâtonnet observée expérimentalement [Riz12].

La taille de la trace moins dense joue un rôle important dans notre modèle de simulation mais elle n'a jamais été clairement identifiée. Sa valeur dépend de la perte d'énergie de l'ion incident. Pour une trace dont la largeur totale est de 10 nm, la taille de la partie moins dense a été estimée à 6 nm par MD mais à 3.6 nm par l'expérience [Pak09]. Nous avons réalisé des simulations pour étudier l'influence de la largeur de la trace moins dense sur la déformation de la NP. L'évolution de la longueur de la NP en fonction du nombre d'impacts successifs est montrée sur la figure VII.11. La NP s'allonge progressivement jusqu'à donner un nanobâtonnet ou un nanofil selon la taille de la trace. Moins la trace est large, plus le fil est long et l'irradiation doit être maintenue longtemps pour atteindre l'état stationnaire. L'évolution de la longueur de la NP en fonction de sa largeur, donnée sur la figure VII.12, montre plus clairement le processus de la déformation. La NP s'allonge parallèlement à la trajectoire de l'ion

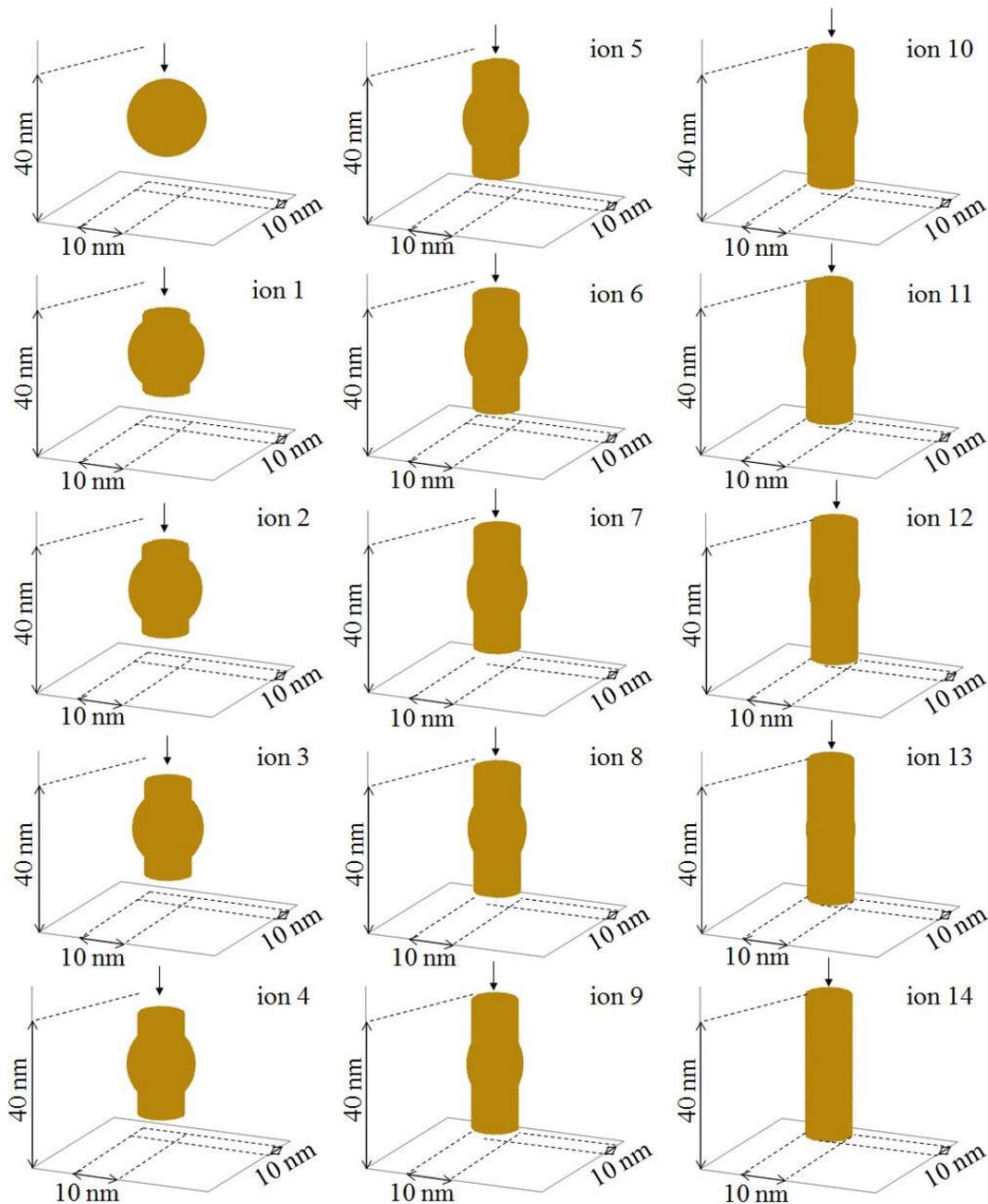


Figure VII.10 : Évolution de la morphologie d'une NP d'un diamètre initial de 16 nm irradiée par des SHI jusqu'à l'état stationnaire. La flèche indique la direction de l'ion incident.

incident alors qu'elle se contracte dans la direction perpendiculaire. Sa largeur s'approche progressivement de la taille de la trace moins dense et la déformation s'arrête même si l'irradiation continue.

Parmi les différentes tailles de traces moins denses utilisées, celle de 10 nm donne l'élongation la plus proche du résultat expérimental. Par contre, cette taille est

VII. Mise en forme par irradiation

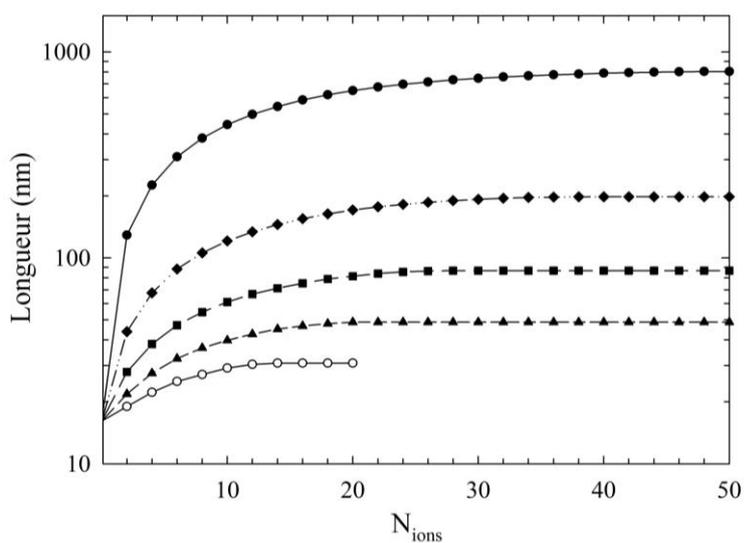


Figure VII.11 : Évolution de la longueur d'une NP d'un diamètre initial de 16 nm en fonction du nombre d'impacts successifs (N_{ions}). La largeur de la trace moins dense est de 10 nm (ronds blancs), 8 nm (triangles), 6 nm (carrés), 4 nm (losanges) et 2 nm (ronds noirs).

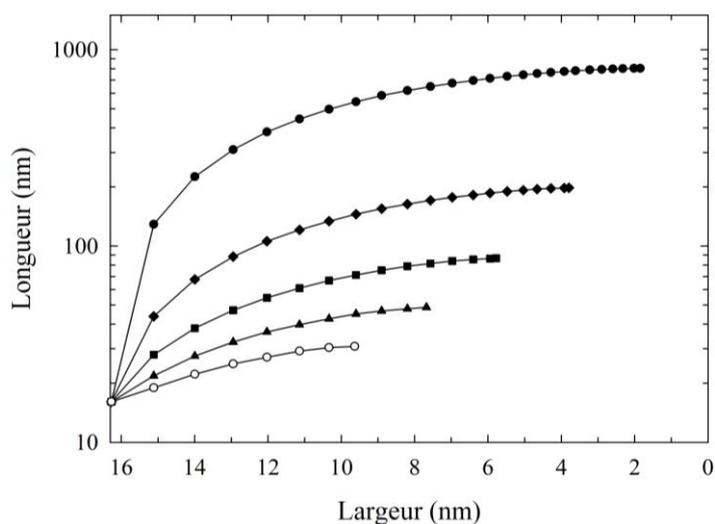


Figure VII.12 : Évolution de la longueur d'une NP d'un diamètre initial de 16 nm en fonction de la largeur jusqu'à l'état stationnaire. La taille de la trace vaut 10 nm (ronds blancs), 8 nm (triangles), 6 nm (carrés), 4 nm (losanges) et 2 nm (ronds noirs).

beaucoup plus grande que les valeurs rapportées dans la littérature. Il est important de préciser que ces valeurs ont été mesurées dans la silice pure en absence de NPs d'or et après l'irradiation [Pak09]. Lors de ces mesures, la trace dans la silice est à l'état solide et présente une structure cœur-coquille moins dense-plus dense. La partie moins dense

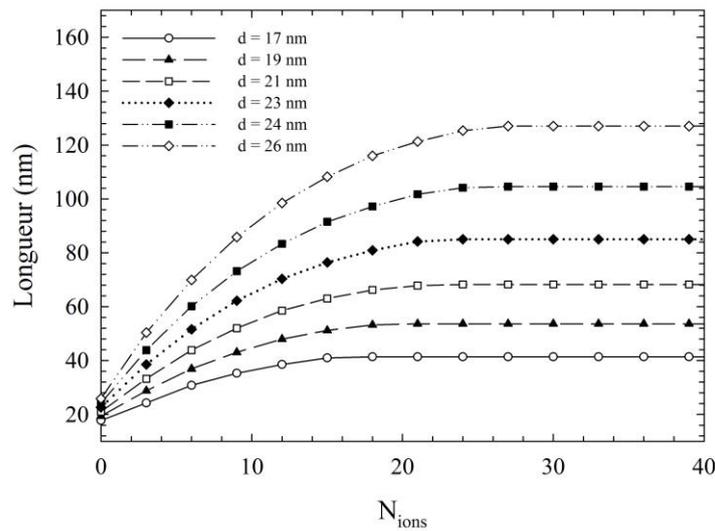


Figure VII.13 : Évolution de la longueur de la NP en fonction du nombre d'impacts successifs (N_{ions}) pour des diamètres initiaux variant de 18 à 26 nm. La largeur de la trace moins dense est fixée à 10 nm.

de cette trace pourrait être moins large qu'au moment du passage de l'ion et de la dilatation de la NP. Nous nous demandons également si la fusion simultanée de la NP pourrait modifier la largeur de la partie moins dense de la trace. Ce qui nous amène à réviser un peu le modèle de la simulation de la mise en forme. On peut en effet considérer que la NP se dilate dans toute la trace fondue de silice et pas seulement dans sa partie moins dense comme nous en avons fait initialement l'hypothèse. Finalement, seule la signification de la zone dans laquelle se dilate la NP change dans le modèle. Une trace fondue d'une taille de 10 nm sera donc utilisée pour les simulations qui suivent.

VII.F.2. Mise en forme de NPs de différentes tailles

Cette partie est dédiée à l'élongation de NPs de différentes tailles. Des simulations ont été réalisées pour suivre l'évolution de NPs de diamètre initiaux variant de 18 à 26 nm en fixant la largeur de la trace fondue à 10 nm.

L'évolution de la longueur de la NP en fonction du nombre d'impacts successifs est présentée sur la figure VII.13. Les NPs s'allongent progressivement et atteignent rapidement leur longueur maximale. Plus la taille initiale est grande, plus le temps nécessaire pour déformer totalement la NP est long. La comparaison à l'expérience [Riz12] permet de conclure que la déformation en nanobâtonnet est reproduite par

VII. Mise en forme par irradiation

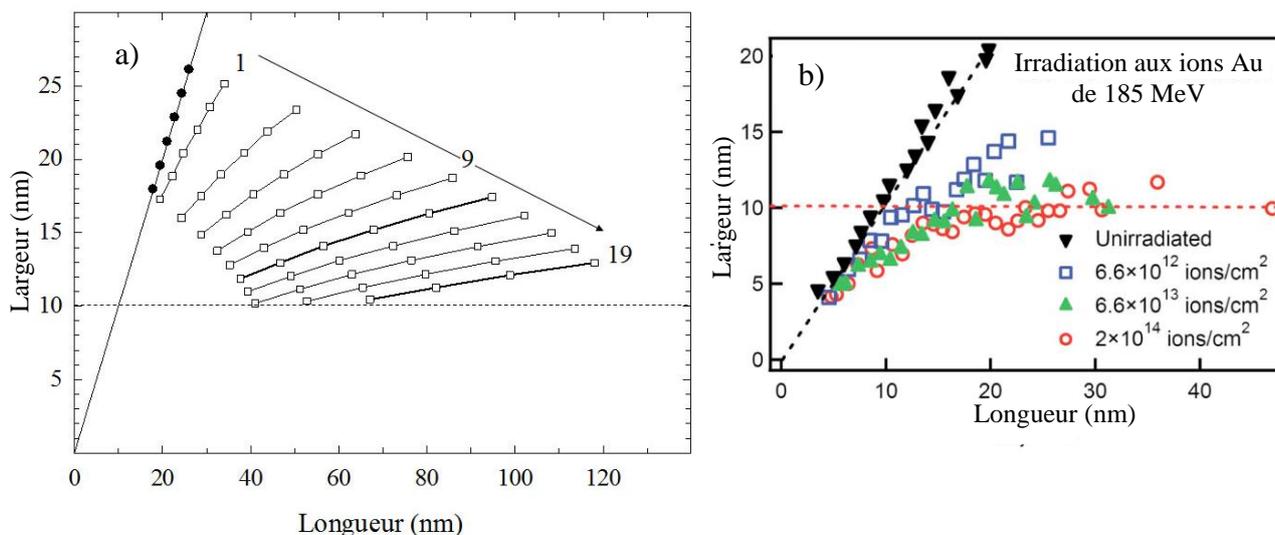


Figure VII.14 : Évolution de la largeur en fonction de la longueur de NPs de différentes tailles initiales en faisant varier le nombre d'ions incidents a) pour notre simulation et b) pour l'expérience [Klu09]. Dans le cas de la simulation, la taille initiale de la NP varie de 18 à 26 nm et le nombre d'ions de 1 à 19. Les tailles des traces sont indiquées par des lignes en tiretés.

simulation pour toutes les NPs de tailles inférieures à 30 nm.

La figure VII.14a présente l'évolution simulée de la largeur des NPs en fonction de leur longueur pour différents nombres d'impacts. La même évolution obtenue expérimentalement par Kluth et coll. [Klu09] pour un nanocomposite Au-SiO₂ irradié par des SHI d'or de 185 MeV est donnée sur les figures VII.14b. Les résultats de notre simulation sont en accord qualitatif avec l'expérience. L'ensemble des résultats montrent que la déformation est observée uniquement pour les NPs dépassant le diamètre de la trace fondue. La longueur augmente significativement avec la fluence pendant que la largeur diminue pour atteindre finalement une valeur proche de celle de la trace. Ensuite, cette largeur ne varie plus lorsque l'on augmente la fluence d'irradiation, elle est saturée.

Néanmoins, dans la simulation la saturation est obtenue après beaucoup moins d'impacts. Par exemple pour une NP de 20 nm, la simulation ne nécessite que 20 impacts alors qu'une fluence expérimentale de 10^{14} cm⁻², soit 300 impacts, est nécessaire. Cette différence est due tout d'abord à une vitesse de dilatation de la NP trop élevée dans la simulation, puisque nous avons considéré la dilatation complète à

chaque passage d'ion. Cela nous apprend que la silice oppose une résistance significative à la dilatation. Nous en concluons qu'à chaque impact la dilatation de la NP est partielle et qu'on peut l'estimer en faisant le rapport des nombres d'impacts nécessaires à la saturation. Une autre contribution à l'accélération de l'élongation est le fait d'avoir considéré seulement des impacts centraux. Leur rôle pourrait être quantifié grâce à de nouvelles simulations utilisant une distribution aléatoire de positions d'impacts sur la NP.

VII.G. Conclusions

La mise en forme de NPs par irradiation aux SHI ne se produit que si les NPs sont enfouies dans une matrice amorphe ou amorphisable. Elle requiert la **formation d'une trace** de structure cœur-coquille « moins dense-plus dense » dans la matrice hôte et la **fusion de la NP métallique** pendant l'irradiation.

Parmi les mécanismes existants, nous avons déterminé le mécanisme le plus probable de la mise en forme sous irradiation de NPs d'or enfouies dans une matrice de silice. Nous avons alors imaginé un scénario possible qui privilégie **la dilatation thermique de la NP liquide dans la trace fondue de la matrice**. On considère que, pendant le passage d'un ion incident, la NP d'or est chauffée instantanément et a suffisamment de temps pour se dilater complètement. Cet écoulement de l'or liquide se produirait dans la trace fondue de la matrice qui ne lui offrirait que peu de résistance. La trace de silice se refroidissant avant la NP, la forme de la NP encore liquide est déterminée par la silice solide qui l'entoure. La NP se refroidit ensuite et recristallise en conservant sa forme. On considère finalement que **l'élongation est le résultat de la répétition du processus de dilatation-recristallisation due aux passages des ions successifs**.

Une nouvelle technique de simulation reposant sur ce scénario a été développée pour en vérifier le bien-fondé. Elle permet de simuler efficacement de grandes NPs irradiées sur des temps longs.

La simulation reproduit la déformation en nanobâtonnets de NPs sphériques d'un diamètre initial inférieur à 30 nm observée expérimentalement. L'évolution simulée du rapport largeur/longueur des NPs en fonction du nombre d'impacts est en accord

VII. Mise en forme par irradiation

qualitatif avec l'expérience. La simulation a donc permis de valider le mécanisme de la mise en forme par dilatation-recristallisation et de montrer que la dilatation de la NP dans la trace n'est pas complète.

VIII. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Notre travail a porté sur l'étude par simulation numérique du comportement sous irradiation aux ions lourds des NPs d'or du nanocomposite Au-SiO₂. Il s'agit de l'interprétation de résultats expérimentaux obtenus par irradiation 1) aux ions d'or de 4 MeV et 2) aux ions de krypton de 74 MeV.

Dans le premier cas, les simulations numériques ont permis d'étudier le comportement sous irradiation à différentes températures d'un ensemble de nanoparticules (NPs) d'or enfouies dans une matrice de silice. Un code de type Monte Carlo cinétique (KMC) sur réseau rigide a été spécialement développé pour simuler l'évolution des nanostructures aux temps longs. Le modèle de KMC est basé sur la compétition dynamique entre les effets d'irradiation qui éloignent le système de l'état d'équilibre et les effets thermiques qui l'y ramènent. L'accord qualitatif entre les résultats des simulations et de l'expérience a non seulement validé le modèle de KMC mais a aussi conduit à la caractérisation complète de l'évolution cinétique des NPs sous irradiation à toute température. Grâce à cette validation, les simulations par KMC peuvent être effectuées en toute confiance et jouer leur rôle prédictif.

Nous avons montré qu'il existe deux régimes. Pour des températures d'irradiation supérieures à 900 K, le système évolue dans un régime de type mûrissement d'Oswald (*direct coarsening*) dans lequel les plus grandes NPs croissent au dépend des plus petites. Pour des températures inférieures à 600 K, le système se trouve dans le régime de mûrissement d'Oswald inverse (*coarsening resistant*) pour lequel la dissolution conduit les NPs à une taille stationnaire unique. Enfin, un régime intermédiaire a été observé sur une large gamme de températures, entre 600 K et 900 K. En outre, l'ensemble des résultats a permis d'analyser les prévisions des modèles théoriques existants.

VIII. Conclusions et perspectives

La simulation a aussi été utilisée pour étudier la loi de dissolution sous irradiation en fonction de la taille de la NP. L'expérience suggère l'existence de deux régimes de dissolution, linéaire pour les grandes NPs et exponentiel pour les petites. La simulation par KMC a confirmé l'existence de ces deux régimes. L'analyse du flux d'atomes éjectés a révélé l'existence d'une taille critique de transition au-delà de laquelle la valeur du flux devient constante. De plus, l'évolution de la vitesse de dissolution elle-même et la corrélation entre cette vitesse et le flux mettent en évidence un effet de taille sur la loi de dissolution. La taille critique de transition permet alors de discriminer les deux régimes observés. Cette taille critique n'était pas facilement décelable dans les données expérimentales. La simulation a également démontré que les modèles balistiques unidirectionnels pouvaient rendre compte de la dissolution sous irradiation. Cela nous a donc incité à construire un modèle unidirectionnel capable de donner une description analytique de la loi de dissolution quelque soit la taille de la NP. Ce nouveau modèle est une amélioration du modèle de Frost-Russell dans lequel a été introduit un taux balistique variable inspiré du flux d'atomes éjectés calculé par KMC. Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales et cela confirme que la dépendance en taille du taux balistique est responsable de l'existence de deux régimes de dissolution. Le succès de ce modèle unidirectionnel s'explique par la faible concentration en soluté dans la matrice, et donc la faible contribution des retours balistiques. Par contre, la contribution des retours balistiques est certainement significative dans le cas des alliages renforcés par dispersion d'oxydes (ODS). C'est pourquoi nous avons également développé un modèle bidirectionnel de dissolution sous irradiation qui prend en compte ces retours balistiques. Ce modèle sera prochainement testé sur un alliage ODS du CEA-Saclay.

Finalement, nous avons montré que les trois approches complémentaires que sont l'expérience, la théorie et la simulation conduisent à une analyse complète du comportement du nanocomposite sous irradiation. De plus, les simulations par KMC, bien que basées sur un modèle simple, ont non seulement reproduit qualitativement le comportement expérimental, mais ont aussi mis en évidence et expliqué l'effet de taille sur la loi de dissolution des NPs.

L'objectif de la seconde partie de mon travail de thèse était d'étudier le mécanisme de la mise en forme par faisceaux d'ions notamment par simulation

numérique. Nos efforts ont d'abord porté sur l'examen critique des connaissances existantes de la mise en forme sous irradiation aux SHI. Nous avons trouvé que le mécanisme le plus plausible était celui observé lors des simulations par MD de Leino et coll. [Lei14]. Il s'agit de la dilatation thermique (sans diffusion) de la NP métallique fondue dans la région moins dense de la trace de l'ion incident située dans la matrice de silice. Malheureusement, les simulations de Leino font apparaître les limitations habituelles de la MD qui sont temporelles (quelques centaines de ps) et spatiales (quelques dizaines de nm) et de ce fait donnent des résultats incomplets et pas totalement en accord avec l'expérience. Cependant, nous avons retenu l'idée principale du mécanisme observé par Leino, et proposé une nouvelle technique de simulation permettant de traiter des NPs de plus grande taille (jusqu'à 100 nm de diamètre) évoluant sur des temps plus longs (ce dernier étant mesuré en nombre d'ions incidents successifs, d'une centaine à quelques milliers). Cette nouvelle technique est économe en temps de calcul et suffisamment simple à développer. Elle permet de tester facilement différents cas en changeant les paramètres de la simulation.

Dans le cas du nanocomposite Au-SiO₂ irradié à l'ambiante par des ions de krypton de 74 MeV, les résultats de simulation par la pointe thermique 3D de Dufour et coll. et nos résultats de MD montrent que les NPs d'une taille comprise entre 10 et 30 nm sont complètement fondues et subissent la dilatation thermique. Le temps de dilatation d'une NP dépend de sa taille et est, par exemple, de 9 ps pour un diamètre de 30 nm. D'autre part, la durée pendant laquelle la trace et la NP sont simultanément à l'état liquide (même partiellement) est de l'ordre de 50 ps. Ce temps est suffisant pour que la NP se dilate complètement et atteigne la densité du liquide. Par conséquent, une NP d'or irradiée d'un diamètre inférieur à 30 nm aurait le temps de se dilater complètement dans la trace fondue de la matrice. Ceci valide le scénario observé par Leino dans lequel la déformation est due à la dilatation de la NP dans la trace de la matrice. Par contre, notre approche va au-delà des simulations de Leino où la transformation morphologique était limitée à une forme de type « citron » (*lemon-like shape*). En effet, nos simulations permettent de suivre la déformation de la NP sphérique jusqu'au nanobâtonnet c'est-à-dire l'état stationnaire. Ce dernier résultat est en accord avec les observations expérimentales.

Un résultat marquant est l'accord qualitatif entre la simulation et l'expérience en

VIII. Conclusions et perspectives

ce qui concerne l'évolution du rapport largeur/longueur W/L en fonction de la fluence d'irradiation (ou le nombre d'impacts successifs). Ce résultat montre que la déformation est obtenue uniquement pour les NPs dépassant le diamètre de la trace dans la silice, $W_c \sim 10$ nm. De plus, L augmente significativement avec la fluence tandis que W diminue pour atteindre une valeur proche de W_c . Ensuite, cette largeur ne varie plus lorsque l'on augmente la fluence d'irradiation.

La simulation montre que la déformation de notre modèle est trop rapide par rapport à l'expérience. Par exemple pour une NP de 20 nm, une fluence de 10^{14} cm⁻² (soit 300 impacts) est nécessaire pour la transformer en nanobâtonnet, alors que par simulation le même résultat est obtenu après seulement 20 impacts. Cette différence est due au rôle joué par la dilatation de la NP, nous avons en effet considéré que la dilatation était complète à chaque impact. Nous en concluons que la dilatation doit être partielle et qu'un scénario amélioré devrait prendre en compte la résistance opposée par la silice à la dilatation de la NP. Une autre cause de la déformation rapide observée par simulation est le fait d'avoir considéré seulement des impacts centraux. En fait, les trajectoires des ions incidents peuvent être décalées (aléatoirement) par rapport au centre de la NP, ce qui augmentera le nombre d'impacts nécessaires pour atteindre l'état stationnaire. Ces deux contributions seront intégrées au modèle de la simulation dans un futur proche.

Par ailleurs, la simulation pourra aussi être utilisée pour étudier le rôle de la matrice ou d'autres types de déformations expérimentales, telle que celle qui donne des NPs à facettes ou la croissance de nanofils à partir d'un cœur sphérique. Une autre possibilité serait d'orienter le travail de simulation vers des cas particuliers aussi bien pour le métal de la NP que pour la matrice hôte. Deux métaux ont des propriétés très différentes de celle de l'or comme le platine (point de fusion plus élevé, oxydable) et le bismuth (très bas point de fusion, encore plus oxydable). D'autres matrices, avec des propriétés différentes devraient être testées : une matrice amorphe avec une structure de trace différente comme le silicium amorphe et une matrice cristalline. Cela permettrait d'explorer d'autres situations et d'éprouver le mécanisme de mise en forme.

BIBLIOGRAPHIE

- [Ack89] G. J. Ackland, V. Vitek,
in *Atomistic simulation of materials: beyond pair-potentials*, V. Vitek, D. J. Srolovitz Ed. (Plenum, New York, 1989) p. 193.
- [Add66] Y. Adda, J. Philibert,
in *La diffusion dans les solides*, (Presses Universitaires de France, 1966),
p. 100.
- [Aja03] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun,
in *Nanocomposite science and technology*, (Wiley, New York, 2003).
- [Ame11] H. Amekura, N. Ishikawa, N. Okubo, M. C. Ridgway, R. Giulian,
K. Mitsuishi, Y. Nakayama, Ch. Buchal, S. Mantl, N. Kishimoto,
Phys. Rev. B **83**, 205401 (2011).
*Zn nanoparticles irradiated with swift heavy ions at low fluences:
Optically-detected shape elongation induced by nonoverlapping ion
tracks.*
- [Ani74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man,
Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974).
- [Ant15] E. Antoshchenkova, L. Luneville, D. Simeone, R. R. Stoller, M. Hayoun
J. Nucl. Mater. **458**, 168 (2015).
*Fragmentation of displacement cascades into subcascades: A molecular
dynamics study.*
- [Ara12] L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn,
B. Johannessen, *Phys Rev B* **85**, 235417 (2012).
*Structural properties of embedded Ge nanoparticles modified by swift
heavy-ion irradiation.*
- [Atl12] ATLAS Collaboration, *Phys. Lett. B* **710**, 49 (2012).
*Combined search for the Standard Model Higgs boson using up to
4.9 fb⁻¹ of pp collision data at $\sqrt{s} = 7$ TeV with the ATLAS detector at
the LHC.*

- [Ava10] D. K. Avasthi, Y. K. Mishra, F. Singh, J. P. Stoquert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **268**, 3027 (2010).
Ion tracks in silica for engineering the embedded nanoparticles.
- [Awa08] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki, T. Komatsubara, Phys. Rev. B **78**, 054102 (2008).
Elongation of gold nanoparticles in silica glass by irradiation with swift heavy ions.
- [Awa09a] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, S. Fujii, H. Aiba, Y. Ohki, T. Komatsubara, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 941 (2009).
Mechanism of elongation of gold or silver nanoparticles in silica by irradiation with swift heavy ions.
- [Awa09b] K. Awazu, X. Wang, T. Komatsubara, J. Watanabe, Y. Matsumoto, S. Warisawa, S. Ishihara, Nanotechnology **20**, 325303, (2009).
The fabrication of aligned pairs of gold nanorods in SiO₂ films by ion irradiation.
- [Bal05] R. W. Balluffi, S.M. Allen et W. C. Carter, Wiley, New York (2005)
Kinetic of Materials.
- [Bee72] J. R. Beeler, Jr., G. L. Kulcinski,
Interatomic potentials and simulation of lattice defects, P. C. Gehlen, J. R. Beeler, Jr., R. I. Jaffee, ed. 735 (Plenum Press, New York, 1972).
Agenda discussion: computer techniques.
- [Bel04] V. Bello, G. De Marchi, C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi, M. Parolin, C. Sada, *J. Non-Cryst. Solids*, **345–346**, 685 (2004).
Ion irradiation for controlling composition and structure of metal alloy nanoclusters in SiO₂.
- [Bel07] P. Bellon, G. Martin,
in *Alloy Physics* (Wiley VCH, Weinheim, 2007), p. 423.
- [Bel10] P. Bellon,
Precipitate and Microstructural Stability in Alloys Subjected to Sustained Irradiation in *Materials Science with Ion Beams*, series: Topics in Applied Physics, Vol. 116, Bernas, Harry (Ed.), Springer (2010).
- [Ben75] C. H. Bennett,
in *Diffusion in solids: Recent developments*, A. S. Nowick, J. J. Burton Ed. 73 (Academic Press, New York, 1975)
Exact defect calculations in model substances.

- [Ben92] A. Benyagoub, S. Lffer, M. Rammensee, S. Klaumnzer, Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B **65**, 228 (1992).
Plastic-deformation in SiO₂ induced by heavy –ion irradiation.
- [Ben98] A. Benyagoub, S. Klaumünzer, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **146**, 449 (1998).
Radiation-induced compaction and plastic flow of vitreous silica.
- [Ber86] H. J. C. Berendsen, W. F. van Gunsteren,
in *Molecular Dynamics simulation of statistical-mechanical systems, Proceedings of the international school of physics “Enrico Fermi”, Course XCVII*, G. Ciccotti, W. G. Hoover Ed. 43 (Nord-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1986).
Practical algorithms for dynamic simulations.
- [Ber98] A. Berthelot, S. Hémon, F. Gourbilleau, C. Dufour, E. Dooryhée, E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **146**, 437 (1998).
Nanometric size effects on irradiation of tin oxide powder.
- [Bie13] T. Bierschenk, R. Giulian, B. Afra, M. D. Rodriguez, D. Schauries, S. Mudie, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, O. Osmani, N. Medvedev, B. Rethfeld, M. C. Ridgway, and P. Kluth, Phys. Rev. B **88**, 174111 (2013).
Latent ion tracks in amorphous silicon.
- [Bin88] K. Binder, D.W. Hermann,
in *Monte Carlo simulation in Statistical Physics, An introduction* (Berlin, Springer-Verlag, 1988).
- [Bor75] A. B. Bortz, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz, Journal of Computational Physics **17**, 10 (1975).
A New Algorithm for Monte Carlo Simulation of Ising Spin Systems.
- [Bra80] A. D. Brailsford, J. Nucl. Mater. **91**, 221 (1980).
Precipitate re-solution in low-dose irradiations.
- [Bri02] E. M. Bringa, R. E. Johnson, Phys. Rev. Lett. **88**, 165501 (2002).
Coulomb Explosion and Thermal Spikes.
- [Bru67] S. G. Brush, Rev. Mod. Phys. **39**, 4 (1967).
History of Lenz-Ising model.
- [But03] J. C. Butcher,
in *Numerical methods for ordinary differential equations* (John Wiley & sons, New York, 2003), p. 45.
- [Car90] A. E. Carlsson,
Solid State Physics **43** (Academic Press, New York, 1990), p.1.

- [Cat09] E. Cattaruzza, F. Gonella, S. Ali, V. Bello, T. Cesca, *Solid State Phenom.* **151**, 252 (2009).
A solid-state route for the synthesis of metal nanocluster composite glasses.
- [Cha97] E. Chason, S. T. Picraux, M. Poate, J. O. Borland, M. I. Current, T. Diaz de la Rubia, D. J. Eaglesham, O. W. Holland, M. E. Law, C. W. Magee, J. W. Mayer, J. Melngailis, A. F. Tasch, *J. Appl. Phys.* **81**, 6513 (1997).
Ion beams in silicon processing and characterization.
- [Che10] S. W. Chee, B. Stumphy, N. Q. Vo, R. S. Averbach, P. Bellon, *Acta Mater.* **58**, 4088 (2010).
Dynamic self-organization in Cu alloys under ion irradiation.
- [Cms12] CMS Collaboration, *Phys. Lett. B* **710**, 26 (2012).
Combined results of searches for the standard model Higgs boson in pp collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV.
- [Dal03] J. Dalla Torre, C. C. Fu, F. Willaime, J. L. Bocquet,
Simulations multi-échelles des expériences de recuit de résistivité isochores dans le Fer-ultra pur irradié aux électrons : premiers résultats (CEA rapport annuel, 2003), p.94.
- [Dam96] H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **107**, 204 (1996).
Phase transformation induced by swift heavy ion irradiation of pure metals.
- [Dar11] S. L. Daraszewicz, D. M. Duffy, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **269**, 1646 (2011).
Extending the inelastic thermal spike model for semiconductors and insulators.
- [Daw09] E. A. Dawi, G. Rizza, M. P. Mink, A.M. Vredenberg, F. Habraken
J. Appl. Phys. **105**, 074305 (2009).
Ion beam shaping of Au nanoparticles in silica: Particle size and concentration dependence.
- [Daw11] E. A. Dawi, A. M. Vredenberg, G. Rizza, M. Toulemonde,
Nanotechnology **22**, 215607 (2011).
Ion-induced elongation of gold nanoparticles in silica by irradiation with Ag and Cu swift heavy ions: track radius and energy loss threshold.
- [Daw93] M. S. Daw, S. M. Foiles, M. I. Baskes, *Mat. Sci. Reports* **9**, 251 (1993).
The embedded-atom method – A review of theory and applications.
- [Die58] G. J. Dienes, A. Damask, *J. Appl. Phys.* **29**, 1713 (1958).
Radiation enhanced diffusion in solids.

- [Dil01] T. van Dillen, E. Snoeks, W. Fukarek, C. M. van Kats, K. P. Velikov, A. van Blaaderen, A. Polman, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **175**, 350 (2001).
Anisotropic deformation of colloidal particles under MeV ion irradiation.
- [Dil03] T. van Dillen, A. Polman, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, Appl. Phys. Lett. **83**, 4315 (2003).
Ion beam-induced anisotropic plastic deformation at 300 keV.
- [Dil04a] T. van Dillen, M. Y. S. Siem, A. Polman, Appl. Phys. Lett. **85**, 389 (2004).
Stress map for ion irradiation: Depth-resolved dynamic competition between radiation-induced viscoelastic phenomena in SiO₂.
- [Dil04b] T. van Dillen
in *Ion irradiation-induced anisotropic plastic deformation* (Ph.D. Thesis, Utrecht University, April 26, 2004) (www.erbium.nl).
- [Dil06] T. van Dillen, E. van der Giessen, P. R. Onck, A. Polman, Phys. Rev. B **74**, 132103 (2006).
Size-dependent ion-beam-induced anisotropic plastic deformation at the nanoscale by nonhydrostatic capillary stresses.
- [Dor03] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estourns, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller, M. Richard-Plouet, Phys. Rev. B **67**, 220101 (2003).
Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions.
- [Dor04] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournes, J. J. Grob, D. Muller, J. L. Guille, M. Richard-Plouet, C. Cerruti, F. Haas, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Rev. B **216**, 372 (2004).
Elongated Co nanoparticles induced by swift heavy ion irradiations.
- [Dre86] K. E. Drexler, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Publisher Doubleday, ISBN 0-385-19973-2.
- [Duc71] F. Ducastelle, F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids **32**, 285 (1971).
Moment's developments .2. Application to crystalline structures and stacking fault energies of transition metals.
- [Duf12] C. Dufour, V. Khomenkov, G. Rizza, M. Toulemonde, J. Phys. D Appl. Phys. **45**, 065302 (2012).
Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions.

- [Duf93] C. Dufour, E. Paumier, M Toulemonde, Rad. Eff. Def. Sol. **126**, 119 (1993).
A transient thermodynamic model for track formation in amorphous metallic alloys.
- [Dun92] A. Dunlop, D. Lesueur, Materials Science Forum, Guest Editor G. Szenes, **97-99**, 553 (1992).
- [Enr00] R. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. Lett. **84**, 2885 (2000).
Compositional Patterning in Systems Driven by Competing Dynamics Of Different Length Scale.
- [Enr01] R. A. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. B **63**, 134111 (2001).
Compositional patterning in immiscible alloys driven by irradiation.
- [Enr03] R. A. Enrique, K. Nordlund, R. S. Averback and P. Bellon, J. App. Phys. **93**, 2917 (2003).
Simulations of dynamical stabilization of Ag–Cu nanocomposites by ionbeam processing.
- [Enr99] R. A. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. B **60**, 14649 (1999).
Phase stability under irradiation in alloys with a positive heat of mixing: Effective thermodynamics description.
- [Erc86] F. Ercolessi, M. Parinello, E. Tosatti, Surf. Sci. **177**, 314 (1986).
Au(100) reconstruction in the glue model.
- [Esp06] R. Espiau de Lamaestre, H. Bernas, Phys. Rev. B **73**, 125317 (2006).
Significance of lognormal nanocrystal size distributions.
- [Eva05] J. W. Evans, *Handbook of Materials Modeling*, **2**, 1753 (2005).
- [Eyr35] H. Eyring, J. Chem. Phys. **3**, 107 (1935).
The Activated Complex in Chemical Reactions.
- [Fin84] M. W. Finnis, J. E. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
A simple empirical n-body potential for transition-metals.
- [Flei65] R. L. Fleischer, P .B. Price, R. M. Walker, J. Appl. Phys. **36**, 3645 (1965).
Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids.
- [Foi82] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1982).
Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys.
- [Foi93] S. M. Foiles,
in *Equilibrium structure and properties of surfaces and interface*,
A. Gonis, G. M. Stocks Ed. (Kluwer, 1993) p. 89.

- [Fro81] H. J. Frost, K. C. Russell, *J. Nucl. Mater.* **103**, 1427 (1981).
Recoil resolution and particle stability under irradiation.
- [Fro82] H. J. Frost, K. C. Russell, *Acta Metal* **30**, 953 (1982).
Particle stability with recoil resolution.
- [Gar96] F. Garrido, J. C. Dran, L. Thom, C. Meneghini, F. Gonella, A. Quaranta, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **115**, 561 (1996).
High-energy ion-beam mixing: A new route to form metallic nanoclusters in a dielectric matrix.
- [Gil76a] D. T. Gillespie, *Comp. Phys.* **22**, 403 (1976).
General method for numerically simulating stochastic time evolution of coupled chemical-reactions.
- [Gil76b] G. H. Gilmer, *J. Cryst. Growth* **36**, 15 (1976).
Growth on imperfect crystal faces .1. Monte-Carlo growth-rates.
- [Giu08a] R. Giulian, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, D. J. Cookson, M. C. Ridgway, *Phys. Rev. B* **78**, 125413 (2008).
Shape transformation of Pt nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation.
- [Giu08b] R. Giulian, F. Kremer, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, P. Kluth, P. F. P. Fichtner, A. P. Byrne, M. C. Ridgway, *Phys. Rev. B* **82**, 113410 (2008).
Shape transformation of Sn nanocrystals induced by swift heavy-ion irradiation and the necessity of a molten ion track.
- [Gla41] S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring
in *The theory of rate processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena* (McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1941).
- [Gon00] F. Gonella, and P. Mazzoldi,
in *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, H. S. Nalwa Ed. (Academic Press, San Diego, CA, **4**, 2000) p. 81-158.
- [Hal73] T. M. Hall, K. C. Jain, R. W. Siegel, A. N. Goland, *Bull. Am. Phys. Soc.* **18**, 54 (1973).
Position lifetimes in quenched gold.
- [Har13] C. H. Kerboua, J. M. Lamarre, M. Chicoine, L. Martinu, S. Roorda in *Thin Solid Films* **527**, 186 (2013).
Elongation of gold nanoparticles by swift heavy ion irradiation: Surface plasmon resonance shift dependence on the electronic stopping power.
- [Hei03] K. H. Heinig, T. Müller, M. Strobel, B. Schmidt, and W. Möller, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **77** 17 (2003).
Interfaces under ion irradiation: growth and taming of nanostructures.

- [Igl10] V. Rodriguez-Iglesias, O. Pena-Rodriguez, H. G Silva-Pereyra, L. Rodriguez-Fernandez, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, J.A. Reyes-Esqueda, A. Oliver, *Opt. Lett.* **35**, 703 (2010).
Tuning the aspect ratio of silver nanospheroids embedded in silica.
- [itrs.net] *The International Technology Roadmap for Semiconductors* (available online at www.itrs.net).
- [Jos07] B. Joseph, J. Ghatak, H. P. Lenka, P. K. Kuiru, G. Sahu, N. C. Mishra, D. P. Mahapatra, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **256**, 659 (2007).
Effect of 100 MeV Au irradiation on embedded Au nanoclusters in silica glass.
- [Kag57] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, L. V. Tanatarov, *Sov. Phys. JETP* **4**, 173 (1957).
Relaxation between electrons and the crystalline lattice.
- [Khr01] L. Khriachtchev, M. Räsänen, S. Novikov, J. Sinkkonen, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1249 (2001).
Optical gain in Si/SiO₂ lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses.
- [Kla04] S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **215**, 345 (2004).
Ion hammering of silica colloids.
- [Kla06] S. Klaumünzer, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **244**, 1 (2006).
Modification of nanostructures by high-energy ion beams.
- [Kla86] S. Klaumünzer, M. D. Hou, G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett* **57**, 850 (1986).
Coulomb explosions in a metallic-glass due to the passage of fast heavy-ions.
- [Klu08] P. Kluth, C. S. Schnohr, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, D. J. Sprouster, R. Giulian, M. C. Ridgway, A. P. Byrne, C. Trautmann, D. J. Cookson, K. Nordlund, M. Toulemonde, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 175503 (2008).
Fine Structure in Swift Heavy Ion Tracks in Amorphous SiO₂.
- [Klu09] P. Kluth, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, A. P. Byrne, D. J. Cookson, M. C. Ridgway, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 113107 (2009).
Energy dependent saturation width of swift heavy ion shaped embedded Au nanoparticles.
- [Kra05] P. Krasnochtchekov, R. S. Averback, P. Bellon, *Phys. Rev. B* **72**, 174102 (2005).
Phase separation and dynamic patterning in Cu_{1-x}Cox films under ion irradiation.

- [Kra10] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Appl. Phys. **107**, 071301 (2010).
Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials.
- [Law00] M. E. Law, G. H. Gilmer, M. Jaraiz, MRS Bulletin, **25**, 45 (2000).
Simulation of defects and diffusion phenomena in silicon.
- [Lei14] A. A. Leino, O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P. Kluth, M. C. Ridgway, Mat. Res. Lett. **2**, 37 (2014).
Swift Heavy Ion Shape Transformation of Au Nanocrystals Mediated by Molten Material Flow and Recrystallization.
- [Len24] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London A **106**, 463 (1924).
On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas.
- [Les93] D. Lesueur, A. Dunlop, Radiation Effects and Defects in Solids **126**, 163 (1993).
Damage creation via electronic excitations in metallic targets part II: A theoretical model.
- [Lif61] I. M. Lifshitz, V. V. Slyosov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions.
- [Loi89] B. Loisel, D. Gorse, V. Pontikis, et J. Lapujoulade, Surface Sci. **221**, 365 (1989).
Quasidynamic computation of multilayer relaxations, repulsion between steps and kink formation energy on copper vicinal surfaces.
- [Mar02] G. De Marchi, G. Mattei, P. Mazzoldi, C. Sada, A. Miotello, Nanoscale J. Appl. Phys. **92**, 4249 (2002).
Two stages in the kinetics of gold cluster growth in ion-implanted silica during isothermal annealing in oxidizing atmosphere.
- [Mar84] G. Martin, Phys. Rev. B **30**, 1424 (1984).
Phase stability under irradiation: Ballistic effects.
- [Mar97] G. Martin, P. Bellon, Solid State Phys. **50**, 189 (1997).
Driven alloys.
- [Mat03] G. Mattei, G. De Marchi, C. Maurizio, P. Mazzoldi, C. Sada, V. Bello, G. Battaglin, Phys. Rev. Lett. **90**, 085502 (2003).
Chemical- or Radiation-Assisted Selective Dealloying in Bimetallic Nanoclusters.
- [Maz05] P. Mazzoldi et G. Mattei, Riv. Nuovo Cimento **28**, 1 (2005).
Potentialities of ion implantation for the synthesis and modification of metal nanoclusters.

- [Meh07] H. Mehrer,
in *Diffusion in Solids* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007).
- [Mel01] A. A. Meldrum, L. A. Boatner, and C. W. White, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **178**, 7 (2001).
Nanocomposites formed by ion implantation: Recent developments and future opportunities.
- [Mer87] G. A. Evangelakis, J. P. Rizo, and I. E. Lagaris, Comput. Phys. Commun. **46**, 401 (1987).
Merlin - A portable system for multidimensional minimization.
- [Met53] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
Equation of state calculations by fast computing machines.
- [Nør90] J. K. Nørskov, Rep. Prog. Phys. **53**, 1253 (1990)
Chemisorption on metal-surfaces.
- [Nas06] M. Nastasi, J. W. May
in *Ion implantation and synthesis of materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006), p. 77, 78.
- [Nas96] M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen,
in *Ion-solid interactions: fundamentals and applications* (Cambridge University Press 1996), p. 144.
- [Nel72] R. S. Nelson, J. A. Hudson, D. J. Mazey, J. Nucl. Mater. **44**, 318 (1972).
The stability of precipitates in an irradiation environment.
- [Nor63] L. C. Northcliffe, *Ann. Rev. Nucl. Sci.* **13**, 67 (1963).
- [Nos84] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods.
- [Nos86] S. Nosé, Mol. Phys. **57**, 187 (1986).
An extension of the canonical ensemble molecular-dynamics method.
- [Oli06] A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Roman-Velazquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodriguez-Fernandez, J. A. Seman, C. Noguez, Phys. Rev. B **74**, 245425 (2006).
Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation.
- [Pak09] O. H. Pakarinen, F. Djurabekova, K. Nordlund, P. Kluth, M. C. Ridgway, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **267**, 1456 (2009).
Molecular dynamics simulations of the structure of latent tracks in quartz and amorphous SiO₂.

- [Pav00] L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo, *Nature* **408**, 440 (2000).
Optical gain in silicon nanocrystals.
- [Pav06] L. Pavesi, G. Guillot,
in *Optical Interconnects: the Silicon Approach* (Springer, Berlin, 2006).
- [Pen05] J. J. Penninkhof, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. van Blaaderen,
Adv. Mater. **17**, 1484 (2005).
You have full text access to this content Angle-Dependent Extinction of Anisotropic Silica/Au Core/Shell Colloids Made via Ion Irradiation.
- [Pen06] J. J. Penninkhof, T. van Dillen, C. Graf, A. van Blaaderen,
A. M. Vredenberg, A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **242**, 523 (2006).
Anisotropic deformation of metallo-dielectric core-shell colloids under MeV ion irradiation.
- [Pen08a] J. J. Penninkhof, A. Moroz, A. van Blaaderen, A. Polman, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4146 (2008).
Optical Properties of Spherical and Oblate Spheroidal Gold Shell Colloids.
- [Pen08b] J. J. Penninkhof, L. A. Sweatlock, A. Moroz, H. A. Atwater, A. van Blaaderen A. Polman, *J. Appl. Phys.* **103**, 123105 (2008).
Optical cavity modes in gold shell colloids.
- [Piv00a] J. C. Pivin, G. Rizza, *Thin Solid Films*, **366**, 284 (2000).
Competing processes of clustering and mixing of noble metal films embedded in silica under ion irradiation.
- [Piv00b] J. C. Pivin, G. Rizza, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **166**, 115 (2000).
Dual mechanism of ion beam mixing of noble metals with oxide matrices.
- [Piv09] J. C. Pivin, F. Singh, O. Angelov, L. Vincent L, *Journal of Physics D - Applied Physics*, **42**, 025005 (2009).
Electronic excitation induced tuning of surface plasmon resonance of Ag nanoparticles in fullerene C-70 matrix.
- [Ram05] V. Ramaswamy, T. E. Haynes, C. W. White, W. J. Roorda, and M. J. Aziz, *Nano Lett.* **5**, 373 (2005).
Synthesis of nearly monodisperse embedded nanoparticles by separating nucleation and growth in ion implantation.
- [Ram10] Y. Ramjauny, G. Rizza, S. Perruchas, T. Gacoin, and R. Botha, *J. Appl. Phys.* **107**, 104303 (2010).

- Controlling the size distribution of embedded Au nanoparticles using ion irradiation.*
- [Rat02] L. Ratke et P. W. Voorhees,
in *Growth and Coarsening* (Springer, New York 2002).
- [Rey93] C. Rey-Losada, M. Hayoun, et V. Pontikis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **291**, 549 (1993).
Monte Carlo and Molecular dynamics validation of an n-body potential for Cu₃Au.
- [Rid09] M. C. Ridgway, P. Kluth, R. Giulian, D. J. Sprouster, L. L. Araujo, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn, A. P. Byrne, G. J. Foran, D. J. Cookson, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **267**, 931 (2009).
Changes in metal nanoparticle shape and size induced by swift heavy-ion irradiation.
- [Rid11] M. C. Ridgway, R. Giulian, D. J. Sprouster, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Llewellyn, A. P. Byrne, F. Kremer, P. F. P. Fichtner, G. Rizza, H. Amekura, M. Toulemonde, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 095505 (2011).
Role of Thermodynamics in the Shape Transformation of Embedded Metal Nanoparticles Induced by Swift Heavy-Ion Irradiation
- [Riz01] G. C. Rizza, M. Strobel, K. H. Heinig, H. Bernas, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **178**, 78 (2001).
Ion irradiation of gold inclusions in SiO₂: Experimental evidence for inverse Ostwald ripening.
- [Riz07a] G. Rizza, H. Cheverry, T. Gacoin, A. Lamasson, S. Henry, *J. Appl. Phys.* **101**, 014321 (2007).
Ion beam irradiation of embedded nanoparticles: Toward an in situ control of size and spatial distribution.
- [Riz07b] G. Rizza, Y. Ramjauny, T. Gacoin, S. Henry, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **257**, 15 (2007).
Dependence of the irradiation-induced growth kinetics of satellites on the nanoclusters dimension.
- [Riz07c] G. Rizza, Y. Ramjauny, T. Gacoin, L. Vieille, S. Henry, *Phys. Rev. B* **76**, 245414 (2007).
Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation.
- [Riz09] G. Rizza, E. A. Dawi, A. M. Vredenberg, I. Monnet, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 043105 (2009).
Ion engineering of embedded nanostructures: From spherical to faceted nanoparticles.

- [Riz11] G. Rizza, F. Attouchi, P.-E. Coulon, S. Perruchas, T. Gacoin, I. Monnet L. Largeau, *Nanotechnology* **22**, 175305 (2011).
Rayleigh-like instability in the ion-shaping of Au-Ag alloy nanoparticles embedded within a silica matrix.
- [Riz12] G. Rizza, P.-E. Coulon, V. Khomenkov, C. Dufour, I. Monnet, M. Toulemonde, S. Perruchas, T. Gacoin, D. Mailly, X. Lafosse, C. Ulysse and E. A. Dawi, *Phys. Rev. B* **86**, 035450 (2012).
Rational description of the ion-beam shaping mechanism.
- [Riz97] G. Rizza, F. Garrido, J. C. Pivin, J. C. Dran, L. Thom, M. Gusso, L. Tapfer, A. Quaranta, P. Colombo, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **127**, 574 (1997).
Ion-beam mixing of metal-insulator multilayers: A promising technique for the formation of metallic nanophases.
- [Rob94] M. T. Robinson, *Radiation Effects and Defects in Solids* **130**, 3 (1994).
The binary collision approximation-background and introduction.
- [Rod10] V. Rodriguez-Iglesias, O. Pena-Rodriguez, H. G. Silva-Pereyra, L. Rodriguez-Fernandez, J. C. Cheang-Wong, A. Crespo-Sosa, J. A. Reyes-Esqueda, A. Oliver, *Opt. Lett.* **35**, 703 (2010).
Tuning the aspect ratio of silver nanospheroids embedded in silica.
- [Roo04] S. Roorda, T. van Dillen, A. Polman, C. Graf, A.M. Vredenberg, A. van Blaaderen, B. Kooi, *Adv. Mater.* **16**, 235 (2004).
Aligned gold nanorods in silica made by ion irradiation of core-shell colloidal particles.
- [Ros89] V. Rosato, M. Guillopé, et B. Legrand, *Phil. Mag. A* **59**, 321 (1989).
Thermodynamical and structural-properties of fcc transition-metals using a simple tight-binding model.
- [Sch03] G. Schiwietz, M. Roth, K. Czerski, F. Staufenbiel, M. Rösler, P. L. Grande, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **209**, 26 (2003).
Spectroscopy of Si-Auger electrons from the center of heavy-ion tracks.
- [Sch04] G. Schiwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiel, P. L. Grande, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **226**, 683 (2004).
Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution.
- [Sch07] B. Schmidt, A. Mueklich, L. Roetzsch, H.-K. Heinig, *Nucl. Instr. and Method. in Phys. Res. B* **257**, 30 (2007).
How do high energy heavy ions shape Ge nanoparticles embedded in SiO₂?
- [Sch07] D. Schulz-Ertner, H. Tsujii, *J. Clin. Oncol.* **25**, 953 (2007).
Particle radiation therapy using proton and heavier ion beams.

- [Sch09] B. Schmidt, K. H. Heinig, A. Mueklich, C. Akhmadaliev, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 1345 (2009).
Swift-heavy-ion-induced shaping of spherical Ge nanoparticles into disks and rods.
- [Sch13] D. Schwen, M. Wang, R. S. Averback, P. Bellon, J. Mater. Res. **28**, 2687 (2013).
Compositional patterning in immiscible alloys subjected to severe plastic deformation.
- [Sch92] G. Schiwietz, P. Grande, B. Skogvall, J. P. Biersack, R. Köhrbrück, K. Sommer, A. Schmoldt, Phys. Rev. Lett. **69**, 628 (1992).
Influence of nuclear track potentials in insulators on the emission of target Auger electrons.
- [See68] A. Seeger, H. Mehrer, Phys. Status Solidi **29**, 231 (1968).
Interpretation of self-diffusion and vacancy properties in gold.
- [Sei56] F. Seitz, J. S. Kohler, Progress in solid state physics **2**, 305 (1956).
Displacement of atoms during irradiation.
- [Sei80] L. E. Seiberling, J. E. Griffith, T. A. Trombello, Rad. Effect **52**, 201 (1980).
A thermalized ion explosion model for high-energy sputtering and track registration.
- [Shi09] M. Shirai, K. Tsumori, M. Kutsuwada, K. Yasuda, S. Matsumura, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 1787 (2009).
Morphological change in FePt nanogranular thin films induced by swift heavy ion irradiation.
- [Shu13] S. Shu, P. Bellon, R. S. Averback, Phys. Rev. B **87**, 144102 (2013).
Complex nanoprecipitate structures induced by irradiation in immiscible alloy systems.
- [Sig81] P. Sigmund and A. Gras-Marti, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **182**, 25 (1981).
Theoretical aspects of atomic mixing by ion beams.
- [Sim62] R. O. Simmons, R. W. Balluffi, Phys. Rev. **125**, 862 (1962).
Measurement of equilibrium concentrations of lattice vacancies in gold.
- [Sin09] F. Singh, S. Mohapatra, J. P. Stoquert, D. K. Avasthi, J. C. Pivin, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 936 (2009).
Shape deformation of embedded metal nanoparticles by swift heavy ion irradiation.

- [Smi97] Smith, R. (ed.)
in *Atomic & Ion Collisions in Solids and at Surfaces: Theory, Simulation and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [Sno00] E. Snoeks, A. van Blaaderen, C. M. van Kats, M. L. Brongersma, T. van Dillen, A. Polman, *Adv. Mat.* **12**, 1511 (2000).
Colloidal ellipsoids with continuously variable shape.
- [Sno01] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C.M. van Kats, M.L. Brongersma, A. Polman, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **178**, 62 (2001).
Colloidal assemblies modified by ion irradiation.
- [Spr12] D. J. Sprouster, M. C. Ridgway, *Appl. Sci.* **2**, 396 (2012).
Ion Beam Formation and Modification of Cobalt Nanoparticles.
- [SRIM] R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, F.A. Garner, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **310**, 75 (2013).
On the use of SRIM for computing radiation damage exposure.
- [Swe86] R. H. Swendsen, J. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2607 (1986).
Replica Monte Carlo Simulation of Spin-Glasses.
- [Sze95] G. Szenes, *Phys. Rev. B* **51**, 8026 (1995).
General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions.
- [Tak61] J. Takamura, *Acta Met.* **9**, 547 (1961).
Quenched-in vacancies and quenching strains in gold.
- [Tho97] L. Thomé, F. Garrido, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B* **121**, 237 (1997).
Formation of metallic nanophases in insulators by high-energy ion-beam mixing.
- [Tho98a] L. Thomé, J. Jagielski, G. Rizza, F. Garrido, J. C. Pivin, *Appl. Phys. A* **66**, 327 (1998).
Formation of metallic nanophases in silica by ion-beam mixing Part I: Mixing mechanisms.
- [Tho98b] L. Thomé, G. Rizza, F. Garrido, M. Gusso, L. Tapfer, A. Quaranta, *Appl. Phys. A* **67**, 241 (1998).
Formation of metallic nanophases in silica by ion beam mixing Part II: Cluster formation.
- [Tou93a] M. Toulemonde, Ch. Dufour, E. Paumier, *Phys. Rev. B* **46**, 14362 (1993).
Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors.

- [Tou93b] M. Toulemonde, E. Paumier, Ch. Dufour, *Rad. Eff. Def. Sol.* **126**, 201 (1993).
Thermal spike model in the electronic stopping power regime.
- [Tri75] W. Triftshüser, J. D. McGervey, *Appl. Phys.* **6**, 177 (1975).
Monovacancy formation energy in copper, silver, and gold by positron-annihilation.
- [Tri95a] H. Trinkaus, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5072 (1995).
Viscoelastic Model for the Plastic Flow of Amorphous Solids under Energetic Ion Bombardment.
- [Tri95b] H. Trinkaus, *Jour. Nucl. Mater.* **223**, 196 (1995).
Local stress relaxation in thermal spikes as a possible cause for creep and macroscopic stress relaxation of amorphous solids under irradiation.
- [Tri96] H. Trinkaus, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **107**, 155 (1996).
Anisotropic creep and growth of amorphous solids under swift heavy ion bombardment: An asymptotic thermal spike approach.
- [Tri98] H. Trinkaus, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **146**, 204 (1998).
Dynamics of viscoelastic flow in ion tracks: origin of plastic deformation of amorphous materials.
- [Val01] E. Valentin, H. Bernas, C. Ricolleau, and F. Creuzet, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 99 (2001).
Ion Beam “Photography”: Decoupling Nucleation and Growth of Metal Clusters in Glass.
- [Ver01] J. D. Verhoeven, *Sci. Am.* **284**, 74 (2001).
The mystery of Damascus blades.
- [Ver67] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules.
- [Vot94] A. F. Voter,
Intermetallics Compounds **1**, J. H. Westbrook, R. L. Fleischer ed., p. 77 (Wiley and Sons, 1994).
- [Vu15] T. H. Y. Vu, Y. Ramjauny, M. Hayoun, G. Rizza, and S. Perruchas, *J. Appl. Phys.* **117**, 174305 (2015).
On the evolution of the steady state in gold-silica nanocomposites under sustained irradiation.
- [Wag61] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **65**, 58 (1961).

- [Wil79] P. Wilkes, J. Nucl. Mater. **83**, 166 (1979).
Phase-stability under irradiation – review of theory and experiment.
- [Win92] H. F. Winters, J. W. Coburn, Surf. Sci. Rep. **14**, 161 (1992).
Surface science aspects of etching reactions.
- [Xia96] G. Xiao, G. Schiwietz, P.L. Grande, A. Schmoldt, M. Grether, R. Köhrbrück, N. Stolterfoht, A. Spieler, U. Stettner, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **115**, 215 (1996).
Evidence for convoy-electron shifts due to induced potentials.
- [Xia97] G. Xiao, G. Schiwietz, P.L. Grande, A. Schmoldt, M. Grether, R. Köhrbrück, N. Stolterfoht, A. Spieler, U. Stettner, Phys. Rev. Lett. **79**, 1821 (1997).
Indications of Nuclear-Track-Guided Electrons Induced by Fast Heavy Ions in Insulators.
- [Yan13] Y. Yang, C. Zhang, Y. Song, J. Gou, L. Zhang, Y. Meng, H. Zhang, Y. Ma, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **308**, 24 (2013).
Swift heavy ion irradiation acts as a size filter to Ag nanoparticles embedded in silica glass.
- [Ye04] J. Ye, P. Bellon, Phys. Rev. B **70**, 094104 (2004).
Nanoscale patterning of chemical order induced by displacement cascades in irradiated alloys. I. A kinetic Monte Carlo study.
- [Ye06] J. Ye, P. Bellon, Phys. Rev. B **73**, 224121 (2006).
Nanoscale patterning of chemical order induced by displacement cascades in irradiated L10 alloys: Scaling analysis of the fluctuations of order.
- [Zei85] J. F. Zeigler, J. P. Biersack, U. Littmark,
in *Stopping and Range of Ions in Matter* (Pergamon, New York, 1985).