



# Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels dans le zirconium hexagonal compact : étude ab initio

Guillaume Vérité

► **To cite this version:**

Guillaume Vérité. Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels dans le zirconium hexagonal compact : étude ab initio. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. <NNT : 2007PA066269>. <tel-00803125>

**HAL Id: tel-00803125**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00803125>**

Submitted on 21 Mar 2013

**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.



Université Pierre et Marie Curie  
« École doctorale de Physique de la région  
parisienne »

# Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels dans le zirconium hexagonal compact : étude *ab initio*

## THÈSE

présentée et soutenue le 24 septembre 2007

pour l'obtention du

**GRADE DE DOCTEUR**  
(Spécialité: Science des Matériaux)

par

Guillaume Vérité

### Composition du jury

*Président* : Gérard Boureau  
*Rapporteurs* : Alexandre Legris  
Duc Nguyen-Manh  
*Examineurs* : Denis Gratias  
Clément Lemaignan  
François Willaime

Thèse préparée au sein du Service de Recherches de Métallurgie Physique, CEA-Saclay



## Remerciements

Cette étude a été réalisée au Commissariat à l'Énergie Atomique dans le Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP).

Je tiens d'abord à remercier Yves Limoge et Michel Guttman qui m'avaient accueilli au SRMP lorsque j'étais en DEA. J'y ai découvert un environnement intellectuellement très stimulant et des personnes remarquables, ce qui a largement motivé mon choix de poursuivre en thèse dans ce service du CEA.

Je remercie très respectueusement Georges Martin et le Haut-commissaire à l'énergie atomique, Bernard Bigot, pour m'avoir fait confiance et permis d'effectuer ma thèse au CEA dans les meilleures conditions possibles.

Je remercie Gérard Boureau de s'être intéressé à mon travail et d'avoir présidé avec enthousiasme mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Alexandre Legris et Duc Nguyen-Manh pour leur disponibilité et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse, leurs commentaires sur ce travail m'ont aussi été très profitables.

Je remercie Clément Lemaignan qui a accepté de participer à ce jury, il a apporté son regard extérieur d'expérimentateur, ce qui m'a permis d'entrevoir entre autres des perspectives très intéressantes pour ce travail.

Denis Gratias a accepté de prendre la responsabilité universitaire de ma thèse. Ces trois années de travail ont été ponctuées de rencontres captivantes et très agréables. Je tiens à le remercier pour s'être intéressé à mes travaux depuis le début, pour son enthousiasme et à toutes les connaissances qu'il a su m'apporter.

Durant trois années François Willaime a encadré ce travail au SRMP, je tiens à le remercier tout particulièrement. Son excellence scientifique et ses très grandes qualités humaines ont fait de lui un encadrant tout à fait remarquable. Désormais chef du SRMP, je lui souhaite toute la réussite qu'il mérite.

Cette thèse a été co-encadrée par Chu Chun Fu. Je la remercie très sincèrement pour sa grande disponibilité, ses conseils éclairés et à toute l'aide qu'elle a su m'apporter durant ces trois années.

J'ai pu aussi bénéficier du savoir-faire du SRMP dans de nombreux domaines de compétences. Je souhaiterais ainsi remercier Mihai-Cosmin Marinica pour son soutien, entre autres, sur les potentiels empiriques et Manuel Athènes pour les simulations en Monte Carlo cinétique. Je remercie aussi Alain Barbu pour son regard de spécialiste du zirconium et les effets de la croissance sous irradiation.

Je remercie également toutes les personnes du SRMP que j'ai cotoyé chaque jour et qui m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions possibles. Au risque d'en oublier, je mentionnerai les personnes avec lesquelles j'ai eu la chance de collaborer de près ou de loin : Jean-Louis Bocquet, Bernard Legrand, Frédéric Soisson, Maylise Nastar, Emmanuel Clouet, Jean-Paul Crocombette, Guido Roma, Laurent Proville... mais aussi « l'équipe des expérimentateurs » qui m'ont fait bénéficier de leur amitié : Fabrice Legendre, Sylvie Poissonnet, Patrick Trocellier, Laurent Chaffron, Loïc Boulanger, Sébastien Cabessut, Patrick Bonnaillie, Olivier Leseigneur...

J'ai une pensée particulière à tous les « intermittents de la Recherche » : post-docs, doctorants et stagiaires du SRMP que j'ai cotoyé. Je souhaite mentionner particulièrement Gilles Adjanor et Estelle Chiffon avec qui j'ai partagé le même bureau, mais aussi Lisa, Sylvain, Vincent, Layla, Maximilien, Céline, Laurent, Dan, Nihed...

Parallèlement à mon travail de Recherche j'ai effectué des enseignements en tant que moniteur à l'Université Paris 12 puis à l'Université Paris 11. Je remercie les personnes avec lesquelles j'ai pu collaborer, notamment Delphine Monnier-Ragaigne qui a su me donner des conseils avisés et qui s'est toujours montrée disponible.

Enfin je tiens à remercier tout ceux qui m'ont encouragé en dehors du SRMP : ma compagne, ma famille et mes amis.

# Table des matières

Introduction	1
<b>I Bibliographie</b>	<b>5</b>
<b>1 Les matériaux</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction . . . . .	7
1.2 Le contexte industriel . . . . .	7
1.2.1 Les réacteurs à eau pressurisée . . . . .	7
1.2.2 Les alliages de zirconium . . . . .	8
1.3 Les éléments du groupe IVb : Ti, Zr et Hf . . . . .	9
1.3.1 Généralités . . . . .	9
1.3.2 Diagramme de phase . . . . .	10
<b>2 La Simulation numérique en sciences des matériaux</b>	<b>13</b>
2.1 Introduction . . . . .	13
2.2 Calcul en potentiel empirique . . . . .	13
2.3 Calcul <i>ab initio</i> DFT . . . . .	15
2.3.1 Les calculs <i>ab initio</i> . . . . .	15
2.3.2 Principe de la DFT . . . . .	16
2.3.3 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation . . . . .	17
2.3.4 Périodicité . . . . .	17
2.3.5 Approximation des pseudopotentiels . . . . .	18
2.3.6 Les bases de fonctions d'ondes . . . . .	19
2.3.7 Résolution de l'hamiltonien de Kohn et Sham . . . . .	20
2.3.8 Optimisation de la géométrie . . . . .	21
2.3.9 Dynamique moléculaire . . . . .	22
2.4 Méthode de Monte Carlo . . . . .	23
2.5 Résumé . . . . .	23

<b>3 Les défauts ponctuels dans Zr hc : caractéristiques et rôles sous irradiation</b>	<b>25</b>
3.1 Introduction . . . . .	25
3.2 Les défauts ponctuels dans Zr hc . . . . .	26
3.2.1 Identification des défauts ponctuels et de leurs petits amas . . . . .	26
3.2.2 Données expérimentales . . . . .	27
3.2.3 La simulation numérique . . . . .	32
3.3 La croissance sous irradiation . . . . .	37
3.3.1 Principe . . . . .	37
3.3.2 Les modèles de croissance . . . . .	39
3.3.3 Application du modèle D.A.D. en dynamique d’amas . . . . .	41
3.4 Résumé . . . . .	42
<b>II Résultats</b>	<b>43</b>
<b>4 Techniques de calcul</b>	<b>45</b>
4.1 Introduction . . . . .	45
4.2 Codes de calculs et algorithmes . . . . .	45
4.2.1 Potentiels empiriques . . . . .	45
4.2.2 Code DFT SIESTA . . . . .	46
4.2.3 Codes DFT d’ondes planes . . . . .	47
4.2.4 Simulations en Monte Carlo cinétique . . . . .	47
4.2.5 Calcul de cols de migration . . . . .	47
4.3 Techniques de calcul et analyses . . . . .	48
4.3.1 Constantes élastiques . . . . .	48
4.3.2 Energies de formation . . . . .	48
4.3.3 Volumes de formation et de relaxation . . . . .	48
4.3.4 Energies de liaison des amas de défauts . . . . .	49
4.3.5 Corrections de complétude de bases . . . . .	49
4.3.6 Energies de migration . . . . .	50
4.3.7 Densité d’états . . . . .	50
4.4 Conclusion . . . . .	51
<b>5 Mise en œuvre de calculs <i>ab initio</i> DFT avec le code SIESTA dans Ti, Zr et Hf</b>	<b>53</b>
5.1 Introduction . . . . .	53
5.2 Bases et pseudopotentiels optimisés . . . . .	53

5.3	Validation d'une base et d'un pseudopotentiel de Zr pour le code SIESTA	54
5.3.1	Validation de la base et du pseudopotentiel	54
5.4	Optimisation des calculs	57
5.4.1	Choix de la fonctionnelle LDA ou GGA	57
5.4.2	Optimisation de la densité de points $k$	57
5.4.3	Optimisation du maillage de la grille dans l'espace réel	58
5.5	Bilan des approximations sur l'énergie	59
5.6	Résultats pour Ti et Hf	59
5.6.1	Généralités	59
5.6.2	Propriétés de volume	59
5.7	Résumé	60
<b>6</b>	<b>Formation et migration de la lacune et de la bilacune</b>	<b>61</b>
6.1	Introduction	61
6.2	La lacune	61
6.2.1	Formation de la lacune	61
6.2.2	Migration de la lacune	64
6.2.3	Auto-diffusion par mécanisme lacunaire	67
6.3	la bilacune	72
6.3.1	Formation de la bilacune	72
6.3.2	Migration de la bilacune	75
6.4	Simulations en Monte Carlo cinétique	78
6.5	Conclusion	81
<b>7</b>	<b>Structures et stabilité des auto-interstitiels</b>	<b>83</b>
7.1	Introduction	83
7.2	Structures des auto-interstitiels	83
7.2.1	Problématique	83
7.2.2	Nouvelles configurations d'auto-interstitiels	84
7.2.3	Symétries des configurations d'auto-interstitiel	88
7.3	Stabilité des auto-interstitiels	89
7.3.1	Stabilité en potentiel empirique	89
7.3.2	Stabilité à 97 atomes dans Ti, Zr et Hf hc	90
7.3.3	Influence de la taille et de la géométrie de la supercellule	93
7.3.4	Champs de déplacement et choix de la maille primitive	95
7.3.5	Convergence des énergies de formation <i>ab initio</i>	96
7.4	Conclusion	102

<b>8</b>	<b>Mobilité des auto-interstitiels</b>	<b>105</b>
8.1	Introduction . . . . .	105
8.2	Etude <i>ab initio</i> statique . . . . .	106
8.2.1	Méthodologie . . . . .	106
8.2.2	Barrières de migration des auto-interstitiels . . . . .	107
8.2.3	Effet de cage . . . . .	108
8.2.4	Migration basale . . . . .	110
8.2.5	Migration non basale . . . . .	113
8.2.6	Migration hélicoïdale . . . . .	115
8.2.7	Paysage énergétique des auto-interstitiels . . . . .	116
8.2.8	Calcul du rapport d'anisotropie pour la diffusion des auto-interstitiels	117
8.3	Etude de dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	118
8.3.1	Optimisation et choix des paramètres de calcul . . . . .	118
8.3.2	Résultats . . . . .	119
8.3.3	Calcul du rapport d'anisotropie pour la diffusion des auto-interstitiels	123
8.4	Apport des résultats <i>ab initio</i> aux modèles de croissance sous irradiation	124
8.5	Apport des résultats <i>ab initio</i> à l'interprétation des expériences de spectroscopie mécanique . . . . .	125
8.6	Conclusion . . . . .	126
	<b>Conclusion</b>	<b>129</b>
	<b>Annexes</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Ressources informatiques</b>	<b>135</b>
A.1	Calculs en potentiel empirique . . . . .	135
A.2	Calculs <i>ab initio</i> . . . . .	135
A.3	Calculs en Monte Carlo cinétique . . . . .	136
<b>B</b>	<b>Constantes élastiques dans les structures hexagonales compactes</b>	<b>137</b>
B.1	Constantes élastiques . . . . .	137
B.2	Module de compression . . . . .	138
<b>C</b>	<b>Développement de pseudopotentiels et de bases</b>	<b>139</b>
C.1	Zirconium . . . . .	139
C.2	Titane et Hafnium . . . . .	140

<b>D Validation d'une base et d'un pseudopotentiel de Zr pour le code SIESTA</b>	<b>141</b>
D.1 Energies de formation et de migration de la lacune dans Zr hc . . . . .	141
D.2 Energies de formation des auto-interstitiels dans Zr hc . . . . .	142
<b>E Rotation sur site des configurations dumbbell</b>	<b>145</b>
<b>F Tenseur des contraintes des auto-interstitiels</b>	<b>147</b>
<b>G Structure et stabilité des di-interstitiels dans Zr hc</b>	<b>149</b>
<b>H Exemple de mécanisme de migration mixte basale-non basale</b>	<b>151</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>155</b>



# Table des figures

1.1	Représentation schématique d'un réacteur à eau pressurisée. . . . .	8
1.2	Assemblage de crayons de combustible d'un réacteur à eau pressurisée. . .	9
1.3	Diagramme de phase du zirconium d'après Xia <i>et al.</i> [7]. . . . .	11
1.4	Principaux plans et directions dans la structure hc; (a) : plan basal (0001) et plan prismatique (10 $\bar{1}$ 0); (b) : plan pyramidal de première espèce $\Pi_1$ ; (c) : plan pyramidal de seconde espèce $\Pi_2$ . . . . .	11
2.1	Variation du potentiel en fonction de la distance entre premiers voisins dans un cristal : exemple de potentiel interatomique. . . . .	14
2.2	Représentation schématique du remplacement de la fonction d'onde « tous électrons » $\psi(r)$ et du potentiel de cœur $V(r)$ par une pseudo-fonction d'onde $\psi^{PS}(r)$ et un pseudopotentiel $V^{PS}(r)$ ; $r_c$ désigne le rayon de coupure délimitant la région de cœur. . . . .	19
2.3	Représentation schématique du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham. . . . .	22
3.1	Représentation schématique des huit configurations d'auto-interstitiel proposées par Johnson et Beeler [43] dans les matériaux de structure hexagonale compacte. . . . .	26
3.2	Auto-diffusion dans le zirconium hc. Les points ■ représentent $D_{\perp}$ , les points ◆ représentent $D_{\parallel}$ et les points ▲ représentent le coefficient de diffusion total sur lesquels est ajustée la droite en tirets. . . . .	28
3.3	Dérivée du pourcentage de défauts recombinés dans le zirconium hc irradié aux électrons à 4,2 K [60]. . . . .	29
3.4	Frottement interne du zirconium hc irradié aux neutrons à 77 K. Sur le graphique du bas, trois recuits successifs ont été effectués sur le même échantillon (jusqu'à 125, 150 et environ 170 K), celui-ci ayant été ramené à la température de 20 K entre chaque recuit [76]. . . . .	31
3.5	Section efficace de diffusion dans les directions [001] et [100] dans Zr hc après une irradiation aux électrons à 4,5 K à deux doses différentes (variation de la résistivité électrique de 1020 n $\Omega$ cm (○) et 4012 n $\Omega$ cm (●)) [84]. .	33
3.6	Crayons de combustible en alliage de zirconium ayant des caractéristiques différentes (composition, texture etc...) après 4 cycles d'irradiation (à gauche) et 6 cycles d'irradiation (à droite) [118]. . . . .	38

4.1	Représentation schématique d'un col de migration entre deux configurations différentes. . . . .	50
5.1	Courbes énergie-volume dans Zr. Comparaison entre des résultats issus de SIESTA (a) en LDA et (b) en GGA, et (c) un résultat d'ondes planes PW(1) en GGA pris comme référence. Pour les phases hc et $\omega$ , les résultats reportés sont ceux obtenus avec une valeur de $c/a$ optimisée. . . . .	55
5.2	Variation de l'énergie du système en fonction du paramètre de distorsion du réseau $\epsilon$ pour une déformation de type $C_{11}-C_{12}$ (a), $C_{11}+C_{12}$ (b), $C_{33}$ (c) et $C_{44}$ (d). La courbe en tirets en (a) représente des résultats obtenus sans relaxation du système. . . . .	56
5.3	Optimisation du nombre de points $k$ pour une supercellule de Zr hc construite avec une maille primitive hexagonale et un élargissement de Hermite-Gauss de 0,3 eV. . . . .	57
5.4	Mailles primitives (a) hexagonale, (b) orthorhombique et (c) rhomboédrique avec respectivement 2, 4 et 6 atomes par maille. La longueur des vecteurs est indiquée sur la figure. . . . .	58
5.5	Optimisation du meshcutoff pour Zr hc en GGA (a) : variation de l'énergie en fonction du meshcutoff et (b) : variation de la force maximale sur les atomes du cristal parfait en fonction du meshcutoff. . . . .	58
6.1	Déplacement des atomes autour d'une lacune à pression constante dans Zr hc avec le potentiel empirique WM1 ( $N=20159$ atomes) et avec le code SIESTA ( $N=95$ atomes); $r_i$ est la distance entre la lacune et son atome $i^{\text{ème}}$ voisin, $r_i^{(0)}$ est la distance interatomique dans le cristal parfait pour deux atomes situés en position $i^{\text{ème}}$ voisin. Le point à $i=4$ correspond aux atomes alignés sur l'axe $c$ avec la lacune, à une distance $c$ de celle-ci. Les valeurs négatives de $(r_i - r_i^{(0)})/r_i^{(0)}$ indiquent que les atomes se rapprochent de la lacune. . . . .	62
6.2	Deux chemins de migration de la lacune sont possibles dans une structure hc : (a) chemin basal et (b) chemin non basal. . . . .	64
6.3	Représentation schématique du chemin de migration basal de la lacune obtenu avec SIESTA dans Zr hc à 35 atomes (projection dans le plan de base). Les points noirs représentent les positions intermédiaires de l'atome qui migre. Les atomes gris à l'intérieur de l'hexagone sont décalés de $c/2$ selon l'axe $c$ par rapport aux autres atomes. . . . .	65
6.4	Barrières d'énergie pour la migration de la lacune dans Zr hc (a) : issues de calculs <i>ab initio</i> à 35 atomes et (b) : avec le potentiel empirique WM1 (b). Les courbes en pointillés représentent les résultats obtenus sans relaxation du système. . . . .	65
6.5	Densités d'états locales sur l'atome qui migre dans Zr hc avec SIESTA à 35 atomes (a) lors de la migration basale de la lacune et (b) lors de la migration non basale de la lacune. Les densités d'états locales sur le premier voisin de la lacune avant le saut et après relaxation du système sont reportées sur le graphique (b). . . . .	66

- 6.6 Diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion dans les métaux du groupe IVb. Les résultats expérimentaux sont issus respectivement de [162], [51] et [53] pour Ti, Zr et Hf hc. Les résultats issus de ce travail ont été obtenus à partir de nos données SIESTA (paramètres de maille, énergie de formation et de migration de la lacune) et des équations (6.7), (6.8) et (6.9). . . . . 71
- 6.7 Diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion dans Zr hc : coefficients d'auto-diffusion perpendiculaire et parallèle à l'axe  $c$  issus de l'expérience [51] et de ce travail. Les résultats issus de ce travail ont été obtenus à partir de nos données SIESTA (paramètres de maille, énergie de formation et de migration de la lacune) et des équations (6.7) et (6.8). Les courbes de  $D_{\perp}$  et  $D_{\parallel}$  issues de l'ajustement sur l'expérience à haute température sont confondues. 72
- 6.8 Représentation schématique des configurations de bilacune étudiées. Les lacunes sont représentées par des carrés et les auto-interstitiels par des disques noirs. La lacune  $V_1$  forme avec une autre lacune les bilacunes (a), (b), (e), (f), (g), (h) et (i). Deux amas contenant trois lacunes et un auto-interstitiel, au centre du triangle formé par les trois lacunes, sont représentés en (c) et (d). . . . . 73
- 6.9 Représentation schématique de la configuration de bilacune (c) relaxée dans le plan basal. L'amas est formé par trois lacunes, représentées par des carrés, et un auto-interstitiel placé sur un site basal octaédrique, représenté par le disque noir au centre des lacunes. La longueur des liaisons est indiquée en unité de paramètre de maille. . . . . 73
- 6.10 Représentation schématique des deux différents chemins possibles pour la migration entre deux configurations de bilacune basales (b) équivalentes (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. Le saut (1) s'effectuant dans un « triangle tétraédrique » est direct alors que le saut (2) s'effectuant dans un « triangle octaédrique » passe par une configuration basale de bilacune (c). . . . . 75
- 6.11 Représentation schématique des différents chemins de migration pour une configuration non basale (a) (projection dans le plan de base). Cette configuration (a) peut migrer vers deux autres configurations (a) et vers deux configurations (b) différentes. Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. A noter que la migration peut se faire de la même façon via la lacune située au centre de l'hexagone. . . . . 76
- 6.12 Représentation schématique d'un exemple de sauts successifs (a)-(a) (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. La migration s'effectue sur les deux plans basaux adjacents contenant la bilacune. Les numéros indiquent les sauts successifs de la bilacune, treize sauts (a)-(a) de bilacune sont représentés. . 76

6.13	Barrières énergétiques des sauts de lacune et de bilacunes les plus stables dans Zr hc avec respectivement 95 et 94 atomes. Les cercles représentent les résultats obtenus avec le code SIESTA et la courbe en pointillés représente la dissociation de la bilacune, <i>i.e.</i> la formation d'une paire de deux lacunes indépendantes. Les résultats sur la migration de la lacune sont décalés d'une énergie de 0,19 eV qui représente l'énergie de liaison de la bilacune la plus stable (voir tableau 6.3); (a), (b), (c) et (d) sont les configurations de bilacunes décrites sur la Fig. 6.8. . . . . .	78
6.14	Coefficients de diffusion pour la bilacune (2V) et la lacune (V), mesurés respectivement de manière isotrope (« i »), dans le plan basal (« a ») et selon l'axe <i>c</i> du cristal (« c »). . . . .	79
6.15	(a) : Coefficients de diffusion de traceur estimés en considérant uniquement les lacunes (V) et en considérant lacunes et bilacunes (V+2V), (b) : rapport d'anisotropie entre le coefficient de diffusion de traceur mesuré selon l'axe <i>c</i> du cristal et celui mesuré dans le plan basal, en considérant un mécanisme monolacunaire (V), bilacunaire (2V), monolacunaire et bilacunaire à l'équilibre thermodynamique (V+2V E) et hors équilibre avec une concentration imposée de lacunes $c_V + 2c_{2V} = 10^{-5}$ (V+2V NE). Les valeurs expérimentales (EXP.) sont issues de [51]. . . . .	80
7.1	Rotation sur site de l'auto-interstitiel dumbbell S dans deux directions différentes à 97 atomes dans Zr hc. Les axes de rotation sont perpendiculaires aux plans grisés. . . . .	85
7.2	Nouvelles configurations d'auto-interstitiel $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ , $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ et $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ : vue de côté (en haut) et projection dans le plan basal (en bas). . . . .	86
7.3	Nouvelle configuration d'auto-interstitiel $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , (a) brisure de symétrie de la configuration BC permettant d'obtenir la configuration $C_{\{10\bar{1}1\}}$ par déplacement de l'interstitiel dans un plan pyramidal $\Pi_1$ (plan grisé); (b) configuration $C_{\{10\bar{1}1\}}$ relaxée. . . . .	87
7.4	Nouvelle configuration d'auto-interstitiel Cb, (a) configuration C; (b) configuration C relaxée, la flèche indique le déplacement nécessaire sur le défaut afin d'obtenir une configuration Cb; (c) configuration Cb relaxée. . . . .	88
7.5	Stabilité relative des auto-interstitiels dans Ti, Zr et Hf hc à 97 atomes et à pression constante, les énergies de formation sont prises à partir de celle de la configuration BO qui est la plus stable. . . . .	92
7.6	Densités d'états électroniques locales (LDOS) des auto-interstitiels $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ , $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ et BO dans Zr hc à 97 atomes. Le niveau de Fermi se trouve à $E-E_F=0$ . Les traits en gras représentent les densités d'états des défauts alors que les traits plus fins représentent la densité d'états d'un atome du cristal parfait. Les densités d'états locales sont décalées verticalement de 0,5 eV. . . . .	92

- 7.7 Variation de l'énergie de formation des auto-interstitiels O, S, C, BO et BS en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$ , basée sur une maille primitive hexagonale, à volume par atome constant dans Zr hc. Les calculs ont été effectués sur (a) : les configurations non basales avec 55, 97 et 151 atomes pour respectivement  $n=3, 4, 5$  et sur (b) : les configurations basales avec 37, 65, 101 et 145 atomes pour respectivement  $n=3, 4, 5, 6$  (b). . . . . 94
- 7.8 Energies de formation des auto-interstitiels BO et BS à 97 atomes avec des supercellules différentes à volume par atome constant ; (a) représente des énergies obtenues avec une supercellule  $\{4 \times 4 \times 3\}$  basée sur une maille primitive hexagonale, (b), (c), (d) et (e) représentent des énergies obtenues avec des supercellules respectivement de taille  $\{2 \times 6 \times 2\}$ ,  $\{2 \times 6 \times 2\}$ ,  $\{3 \times 4 \times 2\}$  et  $\{6 \times 2 \times 2\}$  basées sur une maille primitive orthorhombique (voir Fig. 7.9). Pour (c) et (e) le dumbbell BS est aligné selon le vecteur  $\vec{c}_y$  de la maille primitive (voir Fig. 5.4) et pour (b) et (d) l'angle entre le dumbbell BS et le vecteur  $y$  est de 60 degrés. . . . . 95
- 7.9 Représentation schématique des configurations BS mentionnées sur la Fig. 7.8 (projections dans le plan de base). Les deux atomes du dumbbell BS sont représentés en noir. . . . . 96
- 7.10 Représentations schématiques des configurations d'auto-interstitiel relaxées BS et C dans Zr hc. La configuration BS est représentée en (a) dans le plan basal et la configuration C est représentée en (b). Les auto-interstitiels sont représentés par les atomes avec un large diamètre et la valeur des distances interatomiques est indiquée sur les liaisons (en unité de paramètre de maille). Les vecteurs de la maille primitive hexagonale sont indiqués par  $\{\vec{c}_x \times \vec{c}_y \times \vec{c}_z\}$ . . . . . 97
- 7.11 Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel BO en fonction de la taille de la supercellule basée sur une maille primitive orthorhombique dans Zr hc. Les calculs ont été effectués avec (a) : une supercellule de taille  $\{n \times 4 \times 2\}$  et 65, 97 et 129 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4$  et (b) une supercellule de taille  $\{n \times 4 \times 2\}$  et 33, 49, 65, 81, 97 et 113 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4, 5, 6, 7$  ;  $V$  représente des calculs effectués à volume par atome constant et  $P$  des calculs effectués à pression constante. 98
- 7.12 Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel O en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$  basée sur une maille primitive rhomboédrique dans Zr hc. Les calculs ont été effectués avec 49, 163 et 385 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4$  ;  $V$  représente des calculs effectués à volume par atome constant et  $P$  des calculs effectués à pression constante. . . . . 99

7.13	Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel $C_{\{10\bar{1}1\}}$ en fonction de la taille de la supercellule $\{x \times y \times z\}$ basée sur une maille primitive hexagonale dans Zr hc à volume par atome constant. Les calculs ont été effectués avec 37, 49, 61, 73, 85, 97, 109 et 121 atomes pour des supercellules de taille $\{n \times 3 \times 2\}$ avec respectivement $n=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ ; ils ont été effectués avec 61, 81, 101, 121, 141 et 161 atomes pour des supercellules de taille $\{5 \times n \times 2\}$ avec respectivement $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$ ; ils ont été effectués avec 61, 91, 151 et 181 atomes pour des supercellules de taille $\{5 \times 3 \times n\}$ avec respectivement $n=2, 3, 5, 6$ . . . . .	100
7.14	Energies de formation <i>ab initio</i> des auto-interstitiels convergées en fonction de la taille des supercellules et (a) : à 97 atomes, (b) : issues du potentiel empirique AM3. Les calculs <i>ab initio</i> ont été effectués avec le code SIESTA à volume par atome constant et ceux à 97 atomes ont été effectués avec une maille primitive hexagonale. . . . .	101
7.15	Densités d'états électroniques locales (LDOS) des auto-interstitiels à 97 atomes, calculées sur le niveau de Fermi, en fonction de leur énergie de formation convergée dans Zr hc. Pour les auto-interstitiels de type dumbbell (S, BS, $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ et $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ), la valeur de la LDOS sur le niveau de Fermi est égale pour les deux atomes du dumbbell. . . . .	102
8.1	Représentation schématique de $\Delta_{AB}$ pour notre modèle de type cinétique d'Ising; $\Delta_{AB}$ est supposé ne pas dépendre de la taille du système, ici pour $N=97$ atomes et $N=\infty$ . . . . .	107
8.2	Représentation schématique de l'effet de cage entre la configuration BO et les configurations $C_{\{10\bar{1}1\}}$ projetées dans le plan basal. Il y a au total six sites possibles pour la configuration $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , chacun d'entre eux pouvant se situer en $\pm z$ selon l'axe $c$ . . . . .	110
8.3	Migration basale BO-BS-BO avec $N=37, 97, 145$ atomes et pour $N=\infty$ . . . . .	110
8.4	Migration basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à $N=37$ atomes, (b) : à $N=97$ atomes, (c) : estimation pour $N=\infty$ . . . . .	111
8.5	Représentation schématique des deux mécanismes de migration basale de la configuration BO présentés sur la Fig. 8.4 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre du plan basal ( $z=0$ ); la coordonnée selon $z$ des configurations $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et le point sur lequel est centré la configuration dumbbell non basale $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ sont précisés. Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés. . . . .	112
8.6	Barrières de migration non basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à $N=37$ atomes, (b) : à $N=97$ atomes, (c) : pour $N=\infty$ . . . . .	114

- 8.7 Représentation schématique des deux mécanismes de migration non basale de la configuration BO présentés sur la Fig. 8.6 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre de ces deux plans basaux; la coordonnée selon  $z$  des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et les points sur lesquels sont centrées les configurations dumbbell non basale  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont précisés. Toutes les configurations O sont situées en  $z=\frac{c}{4}$ . Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés. . . . . 115
- 8.8 Migration hélicoïdale de type dumbbell-crowdion autour de l'axe  $c$  entre les configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et Cb. . . . . 116
- 8.9 Paysage énergétique de la migration des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : barrières de migration avec estimations des énergies pour  $N=\infty$ ; (b) : schéma simplifié. . . . . 117
- 8.10 Optimisation du pas de temps  $dt$  pour des simulations de dynamique moléculaire (ensemble NVT) effectuées à 300 K dans Zr hc avec 37 atomes. . . 119
- 8.11 Déplacement carré des atomes pour des simulations de dynamique moléculaire effectuées à 300 K et à 900 K sur 97 atomes de Zr hc. . . . . 121
- 8.12 Déplacement carré des atomes pour des simulations de dynamique moléculaire sur 97 atomes de Zr hc et partant d'une configuration BO, (a) : à 300 K et (b) : à 900 K, les flèches indiquent la migration d'un atome sur un site cristallin ou interstitiel. . . . . 122
- 8.13 Déplacement carré dans le plan basal (directions  $x$  et  $y$ ) et selon l'axe  $c$  du cristal (direction  $z$ ) (a) à 300 K en partant de BO; (b) à 300 K en partant de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ; (c) à 900 K en partant de BO et (d) à 900 K en partant de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . . . . . 124
- C.1 Représentation schématique à une dimension de la correction de complétude de base avec insertion d'un atome fantôme situé sur la lacune. Les courbes représentent les orbitales électroniques des atomes. . . . . 140
- D.1 Energies de formation des auto-interstitiels à 97 atomes dans Zr hc : comparaisons entre les résultats SIESTA et les résultats en ondes planes PW(1) et PW(2). Les barres d'erreur représentent la dispersion entre des résultats obtenus à pression constante et à volume constant (pour PW(1) et PW(2)) ou à volume par atome constant (pour SIESTA). Les énergies de formation sont reportées en (a) et les stabilités relatives par rapport à la configuration O sont reportées en (b). . . . . 142
- E.1 Représentation schématique du repère cartésien orthonormé  $\{x, y, z\}$  utilisé pour effectuer les rotations sur site des configurations dumbbell (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. . . . . 145

- E.2 Représentation schématique de la rotation de la configuration dumbbell  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  autour du vecteur  $\vec{R}$  représentant l'axe de rotation, confondu avec le vecteur  $\vec{x}$  du repère cartésien orthonormé  $\{x, y, z\}$ . . . . . 146
- G.1 Configuration relaxée de di-interstitiel de type BO-BO obtenue avec SIESTA dans Zr hc avec 97 atomes. L'amas est formé de trois auto-interstitiels, représentés par les disques noirs placés sur des sites basal octaédriques, et d'une lacune, représentée par un carré au centre des auto-interstitiels. La longueur des liaisons est indiquée en unité de paramètre de maille. . . . . 150
- H.1 Exemple de barrière de migration mixte basale-non basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à  $N=37$  atomes, (b) : à  $N=97$  atomes, (c) : pour  $N=\infty$ . . 152
- H.2 Représentation schématique d'un exemple de mécanisme de migration basale et/ou non basale de la configuration BO présentés sur la Fig. H.1 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre de ces deux plans basaux ; la coordonnée selon  $z$  des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et les points sur lesquels sont centrées les configurations dumbbell non basale  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont précisés. Toutes les configurations O sont situées en  $z=\frac{c}{4}$ . Ce mécanisme de migration peut entraîner plusieurs types migrations (voir texte), deux exemples sont donnés ici : une migration purement non basale (chemin (1)) et une migration mixte basale/non basale (chemin (2)). Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés. . . . . 153

# Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques du titane, du zirconium et du hafnium. Les paramètres de maille de la phase hc à température nulle sont très proches de ceux obtenus à 293 K, voir par exemple [5]. . . . .	10
1.2	Description des différentes phases des métaux du groupe IVb. . . . .	11
3.1	Résultats sur les auto-interstitiels avec différents potentiels interatomiques. Les plus basses et les plus hautes énergies de formation $E_{f,\min}^i$ et $E_{f,\max}^i$ sont indiquées (en eV) pour les configurations métastables et la configuration la plus stable est indiquée dans la dernière colonne. . . . .	36
3.2	Energies de formation <i>ab initio</i> des auto-interstitiels dans Zr hc (en eV). N représente le nombre d'atomes, V/at désigne les calculs effectués à volume par atome constant, V à volume constant et P à pression constante. Les configurations instables déclinent dans les configurations notées entre parenthèses. . . . .	38
5.1	Paramètres de maille $a$ (en Å) et $c/a$ dans Zr hc. Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K. . . . .	54
5.2	Constantes élastiques dans Zr hc (en GPa). Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K. Les valeurs FPLMTO et celles entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système. . . . .	56
5.3	Propriétés de volume dans Ti et Hf hc : paramètres de mailles $a$ (en Å) et $c/a$ et constantes élastiques (en GPa). Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système. . . . .	60
6.1	Volumes de formation (en unité de volume atomique) et énergies de migration, de formation et d'activation pour l'auto-diffusion de la lacune (en eV) dans Ti, Zr et Hf hc ; $E_{m\perp}^V$ désigne l'énergie de migration basale (perpendiculaire à l'axe $c$ ), $E_{m\parallel}^V$ l'énergie de migration non-basale et $\Delta E_m = E_{m\parallel}^V - E_{m\perp}^V$ . Lorsque le nombre d'atomes $N$ n'est pas précisé, $N=35$ atomes. Les calculs SIESTA ont été effectués à volume constant excepté pour les résultats entre parenthèses obtenus à pression constante. PW(1) et PW(1)-TM représentent des résultats obtenus avec PWSCF et avec deux pseudopotentiels différents, PW(2) représente des résultats issus de VASP [36]. Les résultats FPLMTO correspondent à des valeurs non relaxées [113]. . . . .	63

6.2	Paramètres de l'auto-diffusion dans Ti, Zr et Hf hc : préfacteur $D_0$ (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et rapport d'anisotropie $RA$ calculé à $0,5T_f$ ( $T_f$ est la température de fusion, voir tableau 1.1); dans ce travail, $D_0$ a été calculé à partir de l'équation (6.6) et $RA$ a été calculé à partir des équations (6.7) et (6.8). . .	70
6.3	Volumes de formation (en unité de volume atomique) et énergies de formation et de liaison (en eV) des différentes configurations de bilacune et de lacune dans Ti, Zr et Hf hc avec respectivement 94 et 95 atomes à pression constante. La lacune est notée $V$ et les configurations de bilacune sont décrites sur la Fig. 6.8. La distance entre les deux sites cristallins sur lesquels les lacunes sont placées est représentée par $d_{V-V}$ (en unité de paramètre de maille); cette valeur est donnée pour Zr. Pour les amas (a), (e), (h) et (i), $d_{V-V}$ dépend du rapport $c/a$ et une approximation de cette valeur est donnée. Les amas (c) et (d) sont formés par un auto-interstitiel équidistant de trois lacunes. . . . .	74
6.4	Energies de migration pour les sauts de lacune et de bilacune dans Zr hc (en eV) avec respectivement 149 et 94 atomes. . . . .	77
7.1	Symétries, groupes de symétrie et coordonnées des différentes configurations d'auto-interstitiel. Pour les configurations dumbbell (S, BS, $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ et $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ ), le deuxième atome remplace l'atome situé en (0 0 0). . .	89
7.2	Energies de formation des auto-interstitiels dans Zr hc (en eV) en potentiel empirique : comparaison entre les résultats EAM de [92] et FS de [109] et nos résultats obtenus avec les potentiels empiriques WM1 et AM3. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses. . . .	90
7.3	Volumes de relaxation (en unité de volume atomique) et énergies de formation (en eV) des auto-interstitiels dans Ti, Zr et Hf hc à 97 atomes et à pression constante. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses. Les résultats issus de [112] ont été obtenus en ondes planes avec PW(2). . . . .	91
7.4	(a) : Energies de formation des auto-interstitiels convergées en fonction de la taille de la supercellule dans Zr hc (en eV) à volume par atome constant avec le code SIESTA en GGA. Les énergies obtenues à pression constante sont très proches avec des différences ne dépassant pas 0,01 eV; (b) : instabilités des auto-interstitiels dans Zr hc à volume par atome constant et à pression constante. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses. . . . .	100

- 8.1 Energies de formation et barrières d'énergie entre les configurations d'auto-interstitiel dans Zr hc à volume par atome constant (en eV) et en fonction du nombre d'atomes  $N$ . La configuration initiale se trouve dans la première colonne et la configuration finale sur la première ligne. Les migrations indirectes passent par les configurations indiquées. L'énergie de formation de BO à 145 atomes est de 2,99 eV et 2,96 eV pour des supercellules de taille respective  $\{3 \times 6 \times 2\}$  et  $\{2 \times 6 \times 3\}$  (voir texte). Les énergies indiquées pour le passage entre deux configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  correspondent respectivement à la réorientation du dumbbell avec une rotation autour de l'axe  $c$  et à une migration hélicoïdale autour de ce même axe. . . . . 109
- 8.2 Energies de formation des auto-interstitiels à 97 atomes à volume par atome constant dans Zr hc. Les calculs (a) ont été effectués avec un meshcutoff de 500 Ry, 32 points  $k$  et  $\sigma_{HG}=0,3$  eV (paramètres des calculs statique); les calculs à (b) ont été effectués à avec un meshcutoff de 300 Ry, 9 points  $k$  et  $\sigma_{HG}=0,6$  eV (paramètres des simulations de dynamique moléculaire). . . . . 119
- D.1 Energies de formation et de migration de la lacune à 35 atomes (en eV);  $E_{m\perp}^V$  désigne l'énergie de migration basale et  $E_{m\parallel}^V$  l'énergie de migration non-basale de la lacune. Les énergies entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système. . . . . 141



# Introduction

Le zirconium et ses alliages sont largement utilisés dans l'industrie nucléaire, notamment pour le gainage du combustible des réacteurs à eau pressurisée (R.E.P.). Ce métal est un élément du groupe IVb, comme le titane et le hafnium, et possède la particularité d'avoir une structure hexagonale compacte (hc). L'irradiation induit la formation de défauts ponctuels, lacunes et auto-interstitiels, et de petits amas de défauts à pression et température ambiante. L'évolution de la microstructure est alors pilotée par la migration de ces défauts. En conséquence, des effets macroscopiques caractéristiques de la structure anisotrope de ces matériaux sont observés, comme la croissance sous irradiation. De nombreux travaux ont été effectués pour étudier ces phénomènes mais ils sont encore mal compris aujourd'hui. Pour cette raison des questions restent ouvertes sur les défauts ponctuels, notamment sur l'anisotropie de migration de la lacune et sur la structure et les mécanismes de migration des auto-interstitiels. Ce travail s'inscrit dans la suite de l'étude très concluante qui a été menée dans le fer cubique centré (cc). Cette étude avait permis de revoir complètement le paysage énergétique des défauts ponctuels avec l'apport des calculs *ab initio*. Dans notre cas il y a davantage de difficultés à surmonter. Les données expérimentales et les études théoriques sont moins nombreuses dans Zr hc et cette structure est bien moins symétrique, ce qui entraîne un plus grand nombre de configurations d'auto-interstitiel possibles.

Un certain nombre de données expérimentales sont disponibles pour Zr hc. Des expériences d'auto-diffusion ont été effectuées par Hood *et al.* en 1997 sur du zirconium pur pour des températures comprises entre 930 et 1100 K. Ils ont mis en évidence une légère anisotropie de diffusion, plus rapide dans le plan basal du cristal, et ils en ont déduit une énergie d'activation qui pourrait être associée à un mécanisme lacunaire. Toutefois il se peut que les échantillons utilisés puissent comporter quelques impuretés pouvant influencer les mécanismes de diffusion et seulement trois températures ont été utilisées pour effectuer l'ajustement d'Arrhenius. Ehrhart et Schönfeld en 1982 ont effectué des mesures de diffusion diffuse de type Huang sur du zirconium irradié aux électrons à 4 K. Ils ont montré que le défaut observé induit un champ de déplacement en trois dimensions dans le matériau. Il leur a été cependant impossible d'identifier clairement le défaut, ou les défauts, observés. Des mesures de spectroscopie mécanique par frottement interne ont été effectuées sur des échantillons de zirconium irradiés aux neutrons à 77 K par Pichon *et al.* en 1973. D'après les critères d'anélasticité de Nowick et Heller, seuls les défauts possédant une symétrie monoclinique, triclinique ou orthorhombique sont visibles dans ces expériences. Les mesures de Pichon *et al.* ont permis d'observer un auto-interstitiel

pouvant se réorienter dans deux directions et migrant ensuite en trois dimensions. D'après une analyse de ces mêmes auteurs sur le comportement de ce défaut, ce dernier devrait posséder une symétrie monoclinique, même si les deux autres symétries ne peuvent pas être exclues. Une fois encore le défaut observé n'a pas pu être clairement identifié même si Pichon propose une configuration monoclinique susceptible de correspondre à ce défaut mais qui n'a pas été étudiée depuis. Enfin, Neely *et al.* en 1970 ont utilisé du zirconium irradié aux électrons à 4 K pour des expériences de revenu de résistivité électrique. La migration d'un défaut au stade I, entre 110 et 150 K, a été mise en évidence avec une cinétique d'annihilation du second ordre. Ils en ont conclu qu'il pouvait s'agir d'un auto-interstitiel mais aucune autre information sur la nature de ce défaut n'a pu être déduite de cette expérience. Au stade III, Neely *et al.* ont observé la migration d'un défaut qui pourrait correspondre à la lacune.

Pour la première fois en 1981, Johnson et Beeler ont proposé un ensemble de huit configurations d'interstitiel possibles dans les métaux de structure hexagonale compacte. Depuis cette étude, les simulations numériques dans les métaux hc ont été effectuées uniquement sur ces configurations. Ces auteurs ont ainsi été les premiers à effectuer des calculs avec un potentiel empirique sur un métal hc. Il s'agissait d'un potentiel de paire dont les paramètres avaient été ajustés sur les propriétés de volume de Ti. Une seule des configurations proposées possède une symétrie monoclinique et il a été montré qu'elle ne peut clairement pas se réorienter dans deux directions différentes sans migrer comme l'auto-interstitiel observé par Pichon *et al.* en spectroscopie mécanique dans Zr hc. De nombreux calculs ont été effectués à partir de ces configurations dans les métaux hc avec un potentiel de paire. D'autres potentiels interatomiques, cette fois-ci à plusieurs corps, ont ensuite été développés : les potentiels EAM (Embedded-Atom Method), et ses potentiels dérivés MEAM (Modified-EAM) et AMEAM (Analytic Modified-EAM), les potentiels de type FS (Finnis-Sinclair) ou RGL (Rosato-Guillopé-Legrand). De nombreux auteurs les ont développés, ajustés et optimisés afin de pouvoir calculer entre autres les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels dans les métaux hc comme Zr. Citons notamment Oh et Johnson (1988) avec un potentiel EAM, Willaime et Massobrio (1991) avec un potentiel RGL et Ackland *et al.* (1995) avec un potentiel de type FS. Tous ces travaux ont permis de mieux comprendre les mécanismes de migration des défauts ponctuels dans les métaux hc. Ils donnent cependant des résultats très différents. En effet, la configuration la plus stable comme les énergies de formation, et de migration, dépendent énormément du potentiel utilisé et de ses paramètres ajustables. Par ailleurs ces calculs n'ont pas clairement mis en évidence l'anisotropie de diffusion de la lacune prédite par les expériences de diffusion.

Pour ces raisons il a été nécessaire de recourir à des modèles plus prédictifs comme les calculs de structure électronique *ab initio*. Domain en 2002 a ainsi effectué des calculs *ab initio* avec le code d'ondes planes VASP dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il a clairement mis en évidence une anisotropie de diffusion de la lacune, plus rapide dans le plan basal, avec cependant une énergie d'activation inférieure à la valeur expérimentale. Il a ensuite calculé les énergies de formation des auto-interstitiels à 37 et 97 atomes comme Willaime l'a fait avec le code PWSCF en 2003. La stabilité

relative de ces défauts est assez proche dans ces deux travaux et les énergies de formation inférieures à celles obtenues en potentiel empirique. Cependant les résultats *ab initio* montrent que ces énergies dépendent de la taille de la cellule de simulation. Celles utilisées dans ces travaux ne dépassent pas 97 atomes, ce qui est insuffisant pour obtenir une bonne prédiction énergétique comme l'a démontré Willaime. Par ailleurs aucun calcul de migration d'auto-interstitiel n'a été effectué en *ab initio* dans des métaux hc. Il en est de même pour la structure, la stabilité et la mobilité des petits amas de défauts.

En résumé, les expériences ont permis d'obtenir quelques données sur les défauts ponctuels : énergie d'activation de l'auto-diffusion, énergies de migration de la lacune et des auto-interstitiels, énergies de réorientation et symétrie des auto-interstitiels. La formation et la migration de ces défauts ont été étudiées largement en potentiel empirique et des premiers résultats en *ab initio* sur la lacune et sur la formation des auto-interstitiels sont apparus il y a quelques années. Cependant les expériences ne permettent pas de mettre clairement en évidence les défauts observés et les calculs en potentiel empirique donnent des résultats trop différents pour être prédictifs. Enfin, les calculs *ab initio* n'ont été que préliminaires. La stabilité relative des auto-interstitiels n'est pas un résultat robuste en raison du trop petit nombre d'atomes dans la cellule de simulation. La mobilité des auto-interstitiels, comme celle des petits amas de défauts, n'a pas encore été étudiée. Enfin, jusqu'à ce jour aucun travail n'a encore été capable de réconcilier clairement résultats expérimentaux et numériques sur les défauts ponctuels dans Zr hc : la configuration observée en frottement interne a des propriétés qu'aucune configuration étudiée numériquement ne possède.

Ce travail consiste ainsi à déterminer par des calculs de structure électronique DFT la structure, la stabilité et la mobilité des défauts ponctuels isolés, lacune ou auto-interstitiels, ou en petits amas dans le zirconium hexagonal compact.

Ce manuscrit commence par une brève bibliographie sur les matériaux étudiés (chapitre 1). Une revue sur les méthodes de simulation numérique en sciences des matériaux est ensuite exposée (chapitre 2). Le chapitre suivant traite des résultats actuellement disponibles sur les défauts ponctuels dans Zr hc, via les expériences et les simulations numériques. Le phénomène de croissance sous irradiation, où le rôle des défauts ponctuels est essentiel, est alors présenté (chapitre 3).

Les résultats issus de ce travail sont ensuite présentés et discutés. Les techniques de calcul utilisées dans ce travail sont d'abord exposées brièvement (chapitre 4). Notre choix de code DFT pour les calculs *ab initio* s'est porté sur SIESTA qui utilise une base d'orbitales localisées. Cela permet en principe d'effectuer des calculs plus rapidement et avec davantage d'atomes que les codes d'ondes planes VASP et PWSCF puisque la base de fonctions est plus réduite. Cependant, il a fallu au préalable développer, valider et optimiser une base et un pseudopotentiel pour chaque élément : Ti, Zr et Hf. Nous avons ainsi déterminé les paramètres de maille et les constantes élastiques de chaque matériau (chapitre 5).

La formation et la migration de la lacune ont ensuite été étudiées avec SIESTA et en potentiel empirique. Ces résultats ont été comparés aux expériences de diffusion et

aux précédents résultats numériques ; ils font l'objet d'une publication [1]. Il était ensuite intéressant de savoir quel était le rôle de la bilacune sur l'auto-diffusion dans Zr hc. Pour cela un travail sur la structure, la stabilité et la mobilité de la bilacune a été effectué avec SIESTA. Ensuite, des calculs en Monte Carlo cinétique, en collaboration avec Manuel Athènes du SRMP, ont été effectués afin d'étudier entre autres l'influence de la température sur les mécanismes de diffusion. Ces résultats ont été publiés dans [2] (chapitre 6).

Après avoir étudié les défauts lacunaires, nous nous sommes intéressés aux défauts interstitiels. La formation des auto-interstitiels a été étudiée en portant une attention particulière à la convergence de l'énergie de formation des défauts en fonction de la taille et de la géométrie de la cellule de simulation. En brisant la symétrie des configurations connues, initialement pour l'étude de la migration des auto-interstitiels, nous avons obtenu après relaxation de nouvelles configurations de basse énergie. Ces configurations se sont avérées être particulièrement intéressantes pour permettre de réconcilier expériences et simulations. Une partie des résultats de ce chapitre ont été publiés dans [3] (chapitre 7).

Le paysage énergétique de la migration des auto-interstitiels a été étudié en calculant les cols de migration entre les différentes configurations de défauts. Des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été effectuées afin d'explorer les différents mécanismes de saut des auto-interstitiels.

Première partie

Bibliographie



# Chapitre 1

## Les matériaux

### 1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre nous allons nous intéresser aux trois métaux qui ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Notre étude concerne principalement le zirconium : il est largement utilisé dans l'industrie nucléaire et un grand nombre de questions le concernant restent sans réponse. Afin de parfaire notre étude, nous avons étudié deux éléments qui lui sont très proches : le titane et le hafnium qui appartiennent tous deux, comme le zirconium, à la colonne IVb du tableau périodique des éléments.

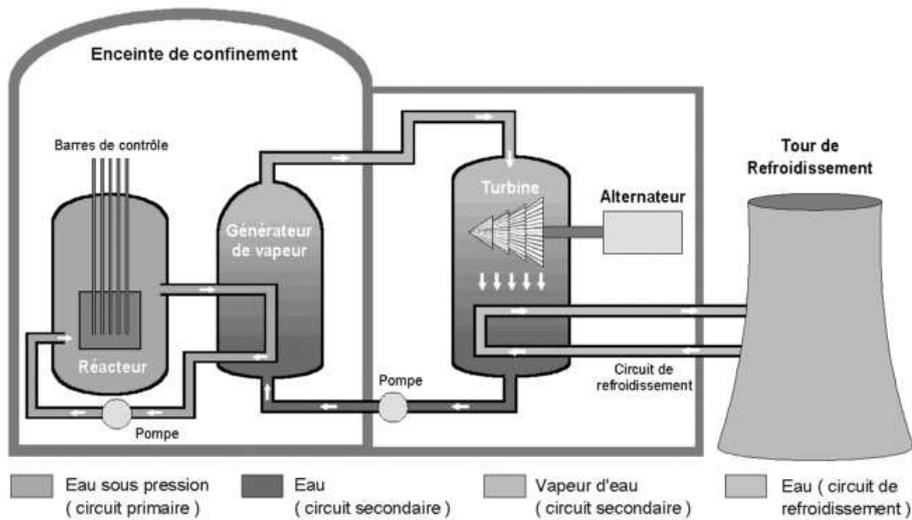
Nous allons voir tout d'abord dans ce chapitre quels sont les intérêts industriels du zirconium et de ses alliages, notamment leurs utilisations dans les réacteurs à eau pressurisée. Les principales propriétés de ces matériaux sont présentées. Une des particularités de Ti, Zr et Hf est d'avoir une phase hexagonale compacte à température ambiante et à pression atmosphérique. Leurs caractéristiques sont abordées, ainsi que celles des deux autres variétés allotropiques de ces métaux : cubique centrée et phase omega.

### 1.2 Le contexte industriel

#### 1.2.1 Les réacteurs à eau pressurisée

Un réacteur à eau pressurisée ou R.E.P. est un réacteur nucléaire de deuxième génération construit entre 1970 et 1988. Actuellement 58 R.E.P. sont en service en France, le premier ayant été construit en 1977. Un réacteur nucléaire à eau pressurisée est schématisé sur la Fig. 1.1. Il comprend essentiellement un cœur contenant le combustible composé d'éléments lourds fissiles, un modérateur ralentissant les neutrons et un caloporteur, de l'eau sous pression, permettant d'évacuer la chaleur produite au sein du combustible.

Le réacteur est toujours associé à des équipements assurant l'évacuation et la transformation de l'énergie. Le caloporteur, ou fluide primaire, transfère sa chaleur à l'eau du circuit secondaire dans des échangeurs appelés générateurs de vapeur. La vapeur produite entraîne ensuite une turbine qui produit de l'électricité. Une tour de refroidissement est généralement nécessaire pour refroidir l'eau du circuit secondaire. L'eau du circuit primaire fait également office de modérateur car elle peut ralentir ou thermaliser les neutrons de



**Fig. 1.1 :** Représentation schématique d'un réacteur à eau pressurisée.

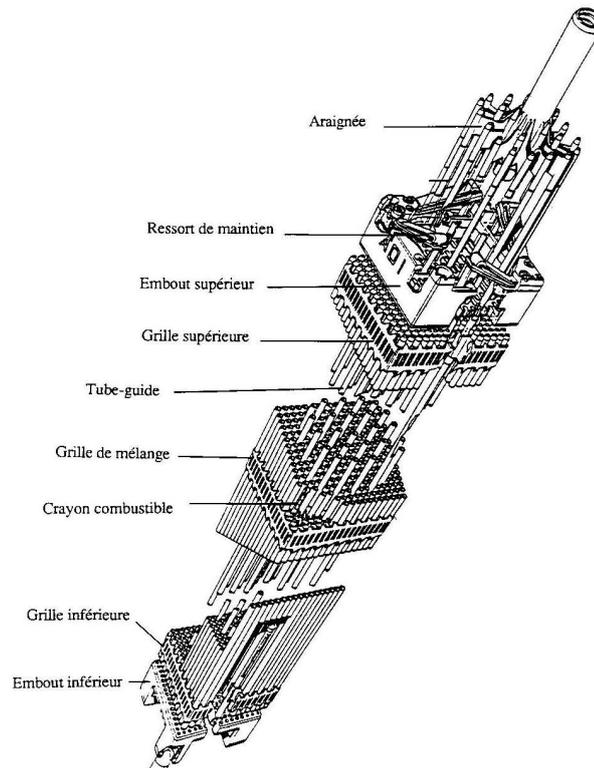
fission.

Les assemblages composant le cœur d'un réacteur sont décrits sur la Fig. 1.2. Ils sont composés de 264 crayons de combustible se présentant sous la forme de pastilles empilées et maintenues dans des gaines en alliage de zirconium. Le combustible est de type UOX (oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$  enrichi en  $^{235}\text{U}$ ) ou de type MOX (oxyde mixte d'uranium et de plutonium  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ ). Le gainage des crayons de combustible constitue la première barrière de confinement du combustible, des actinides et des produits de fission. En service, la gaine doit également assurer l'évacuation de l'énergie thermique, produite par la fission, vers le caloporteur.

### 1.2.2 Les alliages de zirconium

Les alliages de zirconium sont utilisés comme matériau de gainage pour leurs caractéristiques neutroniques, le zirconium pur possédant une très faible section efficace d'absorption des neutrons thermiques. Afin d'améliorer sa résistance à la corrosion, des éléments d'alliage ont été ajoutés.

A la fin des années 1950, l'optimisation des propriétés mécaniques et de la résistance à la corrosion des alliages de zirconium a conduit au Zircaloy-1 (Zr-Sn). Celui-ci se corrodait avec le temps, il fut remplacé par le Zircaloy-2 (Zr-Sn-O-Fe-Cr-Ni) qui présentait une meilleure résistance à la corrosion. Dans cet alliage, le nickel a été reconnu comme responsable d'une absorption d'hydrogène importante, rédhibitoire pour une application en R.E.P.. Sa suppression ainsi que son remplacement par le fer conduisirent au développement du Zircaloy-4 (Zr-Sn-O-Fe-Cr), actuellement utilisé pour la réalisation des assemblages à l'exception des embouts. La présence d'étain et d'oxygène améliore la résistance mécanique tandis que l'ajout de fer, de chrome et d'étain améliore la résistance à la corrosion. Les caractéristiques des alliages de zirconium sont par ailleurs relativement stables sous irradiation. Une revue détaillée des effets de l'irradiation sur les alliages de zirconium



**Fig. 1.2 :** Assemblage de crayons de combustible d'un réacteur à eau pressurisée.

dans les réacteurs nucléaires a été effectuée par Lemaignan [4].

Actuellement, le récent alliage de zirconium M5 (Zr-1% Nb-O) est aussi utilisé comme matériau de gainage pour le combustible dans les réacteurs nucléaires.

## 1.3 Les éléments du groupe IVb : Ti, Zr et Hf

### 1.3.1 Généralités

Le titane, le zirconium et le hafnium sont des métaux de transition constituant la colonne IVb de la classification périodique des éléments. Le tableau 1.1 regroupe quelques propriétés importantes de ces trois métaux. Le titane est un métal léger ayant une résistance mécanique importante et une très bonne tenue à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les secteurs aéronautique et aérospatiale, militaire, biomédical et nucléaire. Le hafnium possède une très grande section efficace de capture de neutrons et résiste à la corrosion, il est ainsi utilisé dans les barres de modération des réacteurs nucléaires. Présent à l'état naturel dans le zirconium, le hafnium doit être séparé de Zr pour une utilisation dans les gaines de combustible nucléaire.

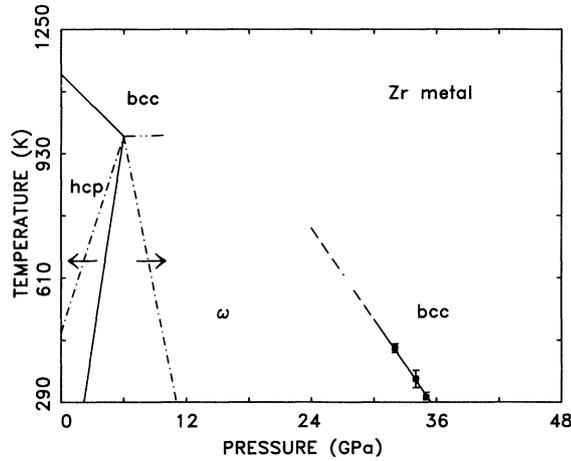
	Ti	Zr	Hf
Numéro atomique	22	40	72
Masse atomique (u.m.a.)	47,867	91,224	178,49
Configuration électronique	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Paramètres de maille			
Phase hc à 293 K	$a = 2,951 \text{ \AA}$ $c = 4,685 \text{ \AA}$ $c/a = 1,588$	$a = 3,232 \text{ \AA}$ $c = 5,147 \text{ \AA}$ $c/a = 1,593$	$a = 3,196 \text{ \AA}$ $c = 5,051 \text{ \AA}$ $c/a = 1,580$
Phase cc à haute température	$a = 3,32 \text{ \AA}$	$a = 3,61 \text{ \AA}$	$a = 3,61 \text{ \AA}$
Section efficace de capture par noyau	$6,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	$0,185 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$	$102 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
Température de transition $\alpha/\beta$	1155 K	1138 K	2033 K
Température de fusion	1943 K	2128 K	2498 K
Energie de cohésion (eV/atome)	4,85	6,25	6,44
Masse volumique à 293 K	4,5 g.cm <sup>-3</sup>	6,5 g.cm <sup>-3</sup>	13,2 g.cm <sup>-3</sup>
Coefficient de dilatation thermique	$8,5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$	$5,9 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$
Conductivité thermique à 293 K (en W.m <sup>-1</sup> .°C <sup>-1</sup> )	16,7	21,1	23,0
Module de compressibilité à 293 K	110 GPa	95 GPa	110 GPa
Module de cisaillement à 293 K	44 GPa	36,5 GPa	30 GPa
Coefficient de Poisson à 293 K	0,32	0,35	0,37

**Tab. 1.1 :** Propriétés physiques du titane, du zirconium et du hafnium. Les paramètres de maille de la phase hc à température nulle sont très proches de ceux obtenus à 293 K, voir par exemple [5].

### 1.3.2 Diagramme de phase

Le zirconium existe sous trois variétés allotropiques différentes. A pression atmosphérique et à température ambiante, il possède une structure hexagonale compacte (phase  $\alpha$ ), sous pression la structure devient hexagonale simple (phase  $\omega$ ) et à haute température, ou sous forte pression, sa structure devient cubique centrée (phase  $\beta$ ). Le titane et le hafnium présentent un diagramme de phase semblable à celui du zirconium [6]. Le diagramme de phase de Zr est reporté sur la Fig. 1.3 et la description de ces différentes phases se trouve dans le tableau 1.2.

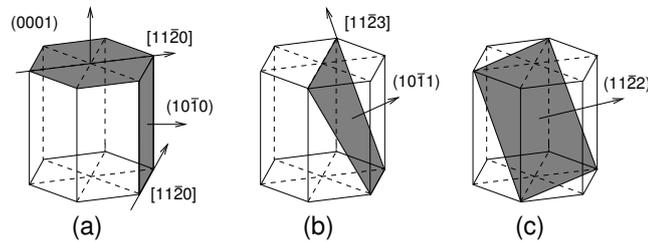
L'empilement hexagonal compact se décrit par un empilement ABAB... de plans denses (hexagonaux). Dans un modèle de sphères dures, le rapport entre la hauteur  $c$  du prisme hexagonal et le côté  $a$  de l'hexagone est égal à  $c/a = \sqrt{8/3} \simeq 1,633$ . Les principaux plans et directions dans la structure hc sont représentés sur la Fig. 1.4. Dans ce document la notation de Miller à quatre indices ( $h, k, i = -h - k, l$ ) a été adoptée pour représenter les directions et les plans de la structure hc.



**Fig. 1.3** : Diagramme de phase du zirconium d'après Xia *et al.* [7].

	Phase $\alpha$ (hc)	Phase $\omega$ (hex)	Phase $\beta$ (cc)
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$P6/mmm$	$Im\bar{3}m$
Vecteurs de la maille élémentaire	$a[\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $a[\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0]$ $a[0, 0, \frac{c}{a}]$	$a[\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $a[\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0]$ $a[0, 0, \frac{c}{a}]$	$a[1, 0, 0]$ $a[0, 1, 0]$ $a[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
Atomes de la maille élémentaire	$(0, 0, 0)$ $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$ $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$	$(0, 0, 0)$

**Tab. 1.2** : Description des différentes phases des métaux du groupe IVb.



**Fig. 1.4** : Principaux plans et directions dans la structure hc ; (a) : plan basal (0001) et plan prismatique (10 $\bar{1}$ 0) ; (b) : plan pyramidal de première espèce  $\Pi_1$  ; (c) : plan pyramidal de seconde espèce  $\Pi_2$ .



# Chapitre 2

## La Simulation numérique en sciences des matériaux

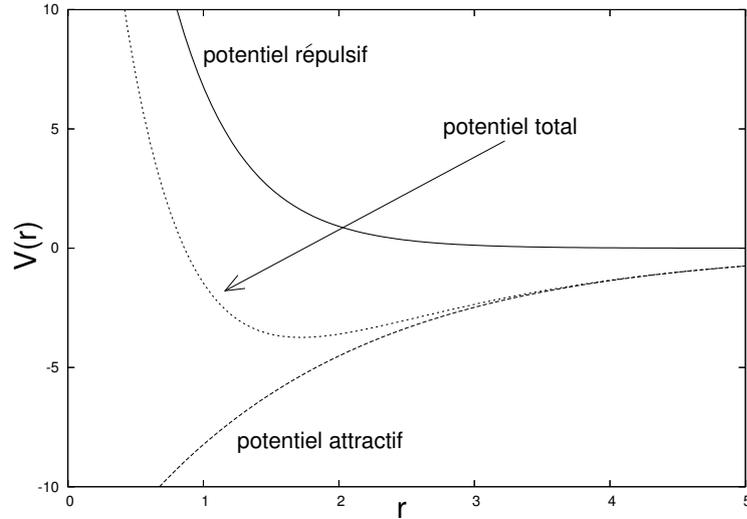
### 2.1 Introduction

La physique de la matière condensée a pour objectif de mieux comprendre les propriétés des matériaux. Pour cela nous disposons d'une série d'outils numériques permettant de les modéliser à l'échelle atomique. Dans ce travail nous avons effectué des simulations numériques avec deux modèles énergétiques différents : un modèle empirique et un modèle *ab initio*. Le premier se base sur des potentiels interatomiques classiques. Cela permet d'accéder à des grandeurs macroscopiques caractérisant le matériau et d'effectuer des calculs rapidement sur un très grand nombre d'atomes (plusieurs millions). Le second consiste à résoudre de manière approchée les équations de Schrödinger. Il est relativement lourd en temps de calcul et ne peut se faire que sur des petits systèmes, typiquement avec une centaine d'atomes. Il permet par contre d'obtenir des informations plus précises qu'avec un potentiel empirique. Ces informations peuvent ensuite être utilisées comme données d'entrée dans des simulations de Monte Carlo cinétique.

Dans ce chapitre nous allons voir brièvement le principe des calculs en potentiel empirique et les différents types de potentiels interatomiques sont décrits. Ensuite, la théorie de la fonctionnelle de la densité, à la base des calculs *ab initio*, est présentée. Enfin, le principe de la simulation Monte Carlo cinétique est très brièvement abordé. La méthodologie pour résoudre ces calculs est décrite tout comme les différentes approximations nécessaires.

### 2.2 Calcul en potentiel empirique

Un potentiel empirique est composé d'une partie attractive représentant la liaison chimique et d'une partie répulsive. Un exemple de potentiel interatomique est illustré sur la Fig. 2.1 où le potentiel total est la somme algébrique du potentiel répulsif et du potentiel attractif. Il existe quatre grands types de liaison dans les cristaux : les liaisons de van der Waals, les liaisons ioniques, les liaisons covalentes et enfin les liaisons métalliques. A chaque type de liaison correspond des potentiels interatomiques adaptés qui sont obtenus



**Fig. 2.1 :** Variation du potentiel en fonction de la distance entre premiers voisins dans un cristal : exemple de potentiel interatomique.

par un ajustement sur des données expérimentales ou issues de calculs *ab initio*. Ainsi un potentiel de Lennard-Jones sera par exemple utilisé pour décrire des liaisons de van der Waals, un potentiel de Born-Mayer-Huggins pour des liaisons ioniques et un potentiel de Tersoff pour des liaisons covalentes [8].

Nous allons maintenant nous intéresser exclusivement aux liaisons métalliques et aux potentiels qui permettent de les modéliser. Il existe deux grandes catégories de potentiels : les potentiels de paire et les potentiels à plusieurs corps. Un potentiel de paire est un potentiel dans lequel la force de l'atome  $i$  sur l'atome  $j$  ne dépend que de la distance  $r_{ij}$  les séparant. L'énergie totale résulte d'une somme d'interactions de paire. Dans les métaux, les liaisons ne sont pas additives. Il est ainsi nécessaire de recourir à des potentiels à plusieurs corps qui permettent de rendre compte de manière beaucoup plus satisfaisante les liaisons métalliques. Dans ces modèles, la force de l'atome  $i$  sur l'atome  $j$  dépend de la distance  $r_{ij}$  mais aussi des distances  $r_{ik}$  et  $r_{jl}$  où  $k$  et  $l$  sont des atomes voisins respectivement de  $i$  et  $j$ .

De nombreux potentiels à plusieurs corps ont été développés pour les métaux de transition. D'une part, Daw et Baskes ont introduit la « méthode de l'atome entouré » (Embedded-Atom Method ou EAM) pour construire des potentiels à plusieurs corps [9]. L'énergie potentielle d'un système modélisé avec cette méthode s'écrit :

$$E_i^{EAM} = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) - F \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right) \quad (2.1)$$

où le premier terme correspond à un terme répulsif de paire. Dans le second terme se trouve une fonction d'« entourage »  $F$  qui dépend de la densité électronique  $\rho_i$  vue par un atome hôte qui remplacerait l'atome  $i$  mais sans la contribution de cet atome  $i$ . Ce type de potentiel a été modifié de nombreuses fois en s'adaptant aux métaux étudiés et dans le

but d'obtenir des résultats toujours plus proches de l'expérience. Nous pouvons citer par exemple les potentiels dérivés MEAM (Modified-EAM) de Baskes [10,11] et les potentiels AMEAM (Analytic Modified-EAM) de Zhang *et al.* [12,13].

D'autre part, Finnis et Sinclair ont développé un potentiel, nommé FS, basé sur la théorie de l'approximation des liaisons fortes au second moment [14]. Rosato, Guillopé et Legrand se sont basés sur les travaux de Friedel et Ducastelle [15,16] pour développer un autre potentiel basé sur cette théorie, nommé RGL [17]. L'énergie potentielle d'un système modélisé avec cette théorie s'écrit :

$$E_i^{2M} = A \sum_{j \neq i} \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - B \sqrt{\sum_{j \neq i} \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \quad (2.2)$$

où  $r_0$  est la distance entre premiers voisins et  $A$ ,  $B$ ,  $p$  et  $q$  sont les quatre paramètres ajustables du potentiel. Le premier terme correspond à un terme répulsif de paire de type Born-Mayer et le second terme est attractif, il représente l'énergie de liaison forte de la bande  $d$  approximée par son second moment.

## 2.3 Calcul *ab initio* DFT

### 2.3.1 Les calculs *ab initio*

Les calculs de structure électronique *ab initio* sont basés sur la résolution des équations de Schrödinger en ne prenant aucune variable ajustable. Elles permettent d'obtenir un certain nombre d'informations sur les propriétés énergétiques, structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques des matériaux étudiés. La résolution des équations de mécanique quantique porte sur un système à  $N$  corps composés d'électrons interagissant entre eux et avec les noyaux atomiques. La complexité du problème rend la résolution exacte des équations de Schrödinger impossible et l'utilisation d'approximations est nécessaire.

#### Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation à effectuer est celle de Born-Oppenheimer, ou approximation adiabatique. Elle permet de séparer les variables évoluant rapidement, la position des électrons, des variables évoluant lentement, la position des noyaux. Les électrons ayant une masse largement plus petite que celle des noyaux et une vitesse largement plus grande, ils sont dans leur état fondamental pour une configuration ionique donnée à un temps  $t$  fixé. La résolution des équations concernant les électrons peut alors se faire en considérant les noyaux immobiles.

L'hamiltonien total peut alors se décomposer en deux parties : un hamiltonien effectif correspondant aux ions et un hamiltonien effectif correspondant aux électrons :

$$H_{total} = H_{électrons} + H_{ions}. \quad (2.3)$$

Cependant les électrons ne se déplacent pas indépendamment les uns des autres car il existe de fortes interactions électrons-électrons. D'autres approximations sont alors nécessaires. Deux approches sont envisageables : la méthode de Hartree-Fock et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, celle-ci étant la plus efficace pour les systèmes métalliques que nous étudions, *i.e.* celle qui présente le meilleur compromis entre la précision des résultats obtenus pour ces systèmes et le temps de calcul.

## Théorie de la fonctionnelle de la densité

La fonction d'onde de l'état fondamental du système ne peut pas être décomposée en un simple produit de fonctions d'onde des électrons pris individuellement car il y a une corrélation entre électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional Theory ou DFT) a été développée pour résoudre ce problème car elle permet de traiter le système d'électrons comme s'il était composé d'électrons soumis à un champ moyen généré par les autres électrons. Cette méthode est l'une des plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique et se trouve être particulièrement adaptée aux systèmes métalliques.

### 2.3.2 Principe de la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits dès 1964 par Hohenberg et Kohn [18] et ensuite étendus par Kohn et Sham [19]. Le premier théorème repose sur le fait que l'énergie  $E$  de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  :

$$E = E[\rho]. \quad (2.4)$$

Cette fonctionnelle peut s'écrire sous la forme :

$$E[\rho] = \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r + F[\rho] \quad (2.5)$$

où  $F[\rho]$  est une fonctionnelle inconnue. D'après le second théorème de Hohenberg et Kohn, la densité qui minimise  $E[\rho]$  est la densité exacte de l'état fondamental. Kohn et Sham ont ensuite reformulé ce problème en décomposant la fonctionnelle  $F[\rho]$  en trois termes distincts :

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + T[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.6)$$

Le premier terme est le terme de Hartree qui décrit la répulsion entre électrons,  $T[\rho]$  est un terme d'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité  $\rho$  et n'interagissant pas entre eux et  $E_{xc}[\rho]$  représente le terme inconnu d'échange et de corrélation.

### Les équations de Kohn et Sham

Les équations de Kohn et Sham permettent de minimiser l'énergie  $E$  de l'équation (2.5) :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (2.7)$$

où  $H_{KS}$  est l'hamiltonien monoélectronique de Kohn et Sham et  $\epsilon_i$  la valeur propre de l'énergie correspondant à l'état  $\psi_i$ .

### 2.3.3 Les fonctionnelles d'échange et de corrélation

Différentes approximations ont été proposées pour calculer le terme  $E_{xc}[\rho]$ . Nous allons ici nous attarder uniquement sur celles qui sont traditionnellement utilisées en physique de la matière condensée : l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation ou LDA) et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation ou GGA).

#### Approximation de la Densité Locale (LDA)

Cette approximation consiste à supposer que la densité électronique varie très lentement dans l'espace, c'est à dire qu'elle est homogène de manière locale. Le terme  $E_{xc}[\rho]$  est approximé par sa valeur pour un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Par définition cette approximation n'est valable que pour les systèmes dont la densité électronique varie lentement. Elle possède plusieurs désavantages comme par exemple de sous-estimer les paramètres de maille et le volume d'équilibre ou l'énergie de cohésion des solides [20, 21]. La LDA, comme la GGA, tendent par ailleurs à sous-estimer la valeur de la bande interdite dans les isolants ou semi-conducteurs. L'inhomogénéité de la densité électronique peut être prise en compte pour améliorer cette approximation : c'est le principe de l'approximation du gradient généralisé.

#### Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé introduit dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  un terme de gradient de la densité électronique. Elle permet d'obtenir généralement des résultats plus proches de l'expérience mais elle est aussi habituellement plus coûteuse en temps de calcul.

### 2.3.4 Périodicité

Le problème à N corps a maintenant été ramené à N problèmes monoélectroniques. Le système que nous étudions est un solide périodique qui contient un très grand nombre d'électrons, ce qui rend le problème insoluble. Pour surmonter cette difficulté, il suffit d'appliquer le théorème de Bloch aux fonctions d'onde monoélectroniques.

#### Le théorème de Bloch

Dans un potentiel périodique, le théorème de Bloch établit que les fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i$ , solutions de l'équation de Schrödinger à un électron, sont de la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.8)$$

où la fonction  $u_i(\vec{r})$  a la même périodicité que le potentiel périodique et  $\vec{k}$  appartient à la première zone de Brillouin.

### Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch permet de passer d'une résolution d'un très grand nombre d'équations de Kohn et Sham monoélectroniques à la résolution d'un nombre fini d'équations monoélectroniques de Kohn et Sham avec un très grand nombre de points  $k$ . De nombreuses méthodes ont été développées pour échantillonner de manière discrète l'espace des points  $k$ . L'une des méthodes les plus performantes est celle de Monkhorst et Pack [148] qui utilise des points  $k$  symétriques par rapport au point  $\Gamma$ , au centre de la première zone de Brillouin.

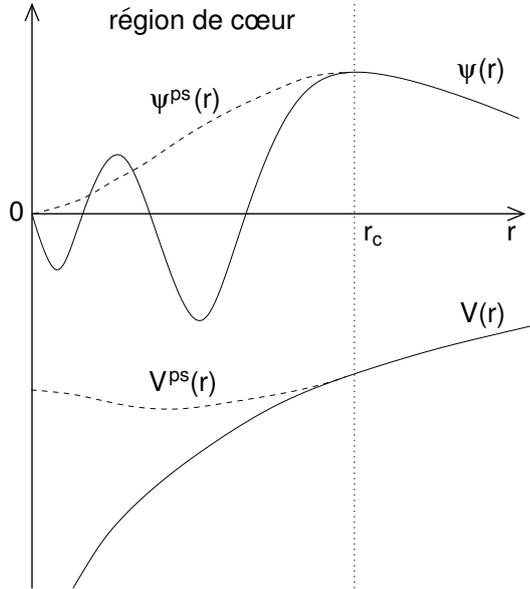
Pour les métaux, il est nécessaire d'obtenir une bonne description de la structure de bandes et de la surface de Fermi. Pour cela, de nombreux points  $k$  sont nécessaires. L'augmentation du nombre de points  $k$  améliore la précision des résultats obtenus mais augmente sensiblement le temps de calcul. Une des solutions pour ce problème est de remplacer la fonction de Heaviside  $\theta$  et sa dérivée  $\delta$ , présente par exemple dans le calcul de la densité d'états  $n(E)$  (voir paragraphe 4.3.7), par une fonction plus douce. Il peut s'agir par exemple d'une fonction de Fermi-Dirac, de Hermite-Gauss, d'une gaussienne ou d'une lorentzienne.

### 2.3.5 Approximation des pseudopotentiels

Les électrons de valence d'un matériau déterminent ses propriétés en formant des liaisons chimiques et en se délocalisant dans celui-ci. Les électrons de cœur sont fortement liés aux noyaux et sont peu affectés par l'environnement chimique de l'atome. Les systèmes étudiés comportant énormément d'électrons, il est souvent nécessaire de pouvoir réduire leur nombre dans les calculs. Certains calculs *ab initio* prennent en compte la totalité des électrons, on parle alors de calcul « tous électrons ». Ces calculs sont très lourds, notamment à cause des oscillations rapides des fonctions d'onde dans la région de cœur qui nécessitent de nombreuses fonctions (ondes planes ou orbitales localisées). Afin de rendre les calculs réalisables, deux approximations sont effectuées. D'une part, les électrons à l'intérieur d'un certain rayon de coupure  $r_c$ , centré sur le noyau, sont considérés comme gelés dans leur état fondamental : ils sont considérés comme des électrons de cœur. D'autre part, le potentiel d'interaction entre les électrons de valence et l'ion (les électrons de cœur et le noyau) est remplacé par un pseudopotentiel plus doux. Les électrons de valence sont alors décrits par un ensemble de pseudo-fonctions d'onde qui présentent moins d'oscillations que les fonctions d'onde dans la région de cœur et sont identiques à ces dernières en dehors de cette région. Ainsi, le pseudopotentiel agit dans la région de cœur sur les pseudo-fonctions d'onde. Une représentation schématique d'une fonction d'onde et d'un potentiel de cœur avec leur pseudo-fonction d'onde et pseudopotentiel associés est illustrée sur la Fig. 2.2.

Si la charge intégrée de la pseudo-fonction d'onde dans la région de cœur est identique à celle de la fonction d'onde, le pseudopotentiel est dit à norme conservée. C'est le cas par exemple des pseudopotentiels de Troullier et Martins [22, 23]. Il est possible de rendre les pseudopotentiels plus doux et donc de réduire la taille de la base en ondes planes en levant la contrainte sur la norme et en la corrigeant. C'est le principe des pseudopotentiels

ultra-doux.



**Fig. 2.2 :** Représentation schématique du remplacement de la fonction d'onde « tous électrons »  $\psi(r)$  et du potentiel de cœur  $V(r)$  par une pseudo-fonction d'onde  $\psi^{PS}(r)$  et un pseudopotentiel  $V^{PS}(r)$ ;  $r_c$  désigne le rayon de coupure délimitant la région de cœur.

### 2.3.6 Les bases de fonctions d'ondes

Afin de résoudre les équations monoélectroniques, il est nécessaire de développer les fonctions d'onde de l'équation (2.8) à partir d'une base : il s'agit de trouver les fonctions périodiques  $u_i(\vec{r})$ . Deux familles de fonctions sont habituellement utilisées : les bases de type ondes planes et les bases localisées.

#### Base d'ondes planes

La fonction périodique  $u_i(\vec{r})$  se décompose ici sur une base discrète d'ondes planes :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}) \quad (2.9)$$

où les vecteurs d'onde  $\vec{G}$  appartiennent à l'espace réciproque du potentiel périodique. Le nombre de fonctions de base est fixé par une énergie de coupure  $E_c$ , le nombre d'ondes planes augmentant lorsque cette énergie s'accroît. Un grand nombre d'ondes planes permet de mieux décrire la densité  $\rho$  mais cela implique des temps de calcul plus coûteux. Les codes de calcul PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) [24], VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [25, 26] et ABINIT [27] utilisent une base d'ondes planes.

## Bases localisées

Une base localisée peut être composée d'une combinaison linéaire de gaussiennes ou d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques (Linear Combination of Atomic Orbitals ou LCAO), c'est le cas du code SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [28, 29] que nous avons utilisé dans cette étude.

Les bases de type LCAO sont composées d'une combinaison linéaire de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques. La forme de la dépendance angulaire étant connue, les bases sont classées en fonction de leur nombre de fonctions radiales  $\zeta$ . Ainsi une base dite single- $\zeta$  possède une seule fonction radiale et une base double- $\zeta$  en possède deux.

Une base de type LCAO possède beaucoup moins de fonctions qu'une base d'ondes planes, ce qui permet en principe d'effectuer des calculs plus rapidement et avec un plus grand nombre d'atomes. Cependant, contrairement à une base d'ondes planes, la complétude d'une base de type LCAO n'est *a priori* pas connue. D'une part, il est nécessaire de valider et d'optimiser cette base afin qu'elle permette d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus avec une base d'ondes planes. D'autre part, il peut y avoir des bases incomplètes, par exemple sur les défauts lacunaires. Ce phénomène, connu sous le nom d'erreur de superposition de bases (Basis Set Superposition Error ou BSSE), peut alors influencer les énergies obtenues. L'une des solutions consiste à utiliser l'approche des contreponds (voir paragraphe 4.3.5).

## Spécificités du code SIESTA

La méthode utilisée pour construire une base single- $\zeta$  avec une seule fonction radiale est celle proposée par Sankey et Nikelewski [30]. Pour obtenir ensuite d'autres bases avec plusieurs fonctions radiales, la méthode de split-valence est utilisée [31]. Il est enfin possible de générer une fonction radiale additionnelle à partir d'une base donnée, ce qui traduit la déformation des orbitales lors de la formation de la liaison. Cette fonction supplémentaire est appelée orbitale de polarisation.

## Cellules périodiques

Les cellules de simulation dans les calculs *ab initio* utilisent des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. De cette manière, les calculs de volume peuvent être effectués en ne considérant que la maille élémentaire du cristal. C'est le cas par exemple pour le calcul des paramètres de maille ou des constantes élastiques. Cependant, il faut tenir compte de cette périodicité pour les calculs de défauts. Quand un défaut est inséré dans la cellule de simulation il y a création d'un réseau périodique de défauts. Par conséquent il peut y avoir des interactions entre le défaut et ses images si la cellule est trop petite.

### 2.3.7 Résolution de l'hamiltonien de Kohn et Sham

Maintenant, tous les termes de l'équation (2.5) sont calculables, les pseudo-fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i$  ont été définies et développées sur une base de fonctions

(ondes planes ou orbitales localisées). Les pseudopotentiels ont été introduits afin de pouvoir modéliser simplement l'interaction électron de valence - ion et l'échantillonnage des points  $k$  ramène notre problème à la résolution d'un nombre fini d'équations de Kohn et Sham monoélectroniques.

La résolution de l'hamiltonien de Kohn et Sham se fait par auto-cohérence car l'hamiltonien dépend de la densité électronique  $\rho$  qui dépend elle-même de la solution du problème. Le cycle auto-cohérent utilisé pour la résolution des équations de Kohn et Sham est représenté sur la Fig. 2.3. Les coefficients des fonctions d'onde initiales sont choisis de manière aléatoire et les densités initiales sont généralement prises comme la somme des pseudo-densités de charge des atomes isolés. Le calcul du potentiel effectif peut alors se faire. Ensuite, la résolution des équations de Kohn et Sham se fait avec un algorithme de diagonalisation de l'hamiltonien. Une nouvelle densité électronique est calculée et un algorithme de mélange est utilisé sur la densité initiale et les densités calculées aux cycles d'auto-cohérence précédents. La convergence est atteinte quand la différence entre les densités issues du mélange est suffisamment faible.

### 2.3.8 Optimisation de la géométrie

Lorsque l'état fondamental électronique est déterminé, les forces peuvent être calculées sur chaque atome. Cela va permettre de faire relaxer la structure ou d'effectuer un pas de dynamique moléculaire. Le calcul des forces sur les atomes à l'état fondamental se fait à partir du théorème de Hellmann-Feynman [32] :

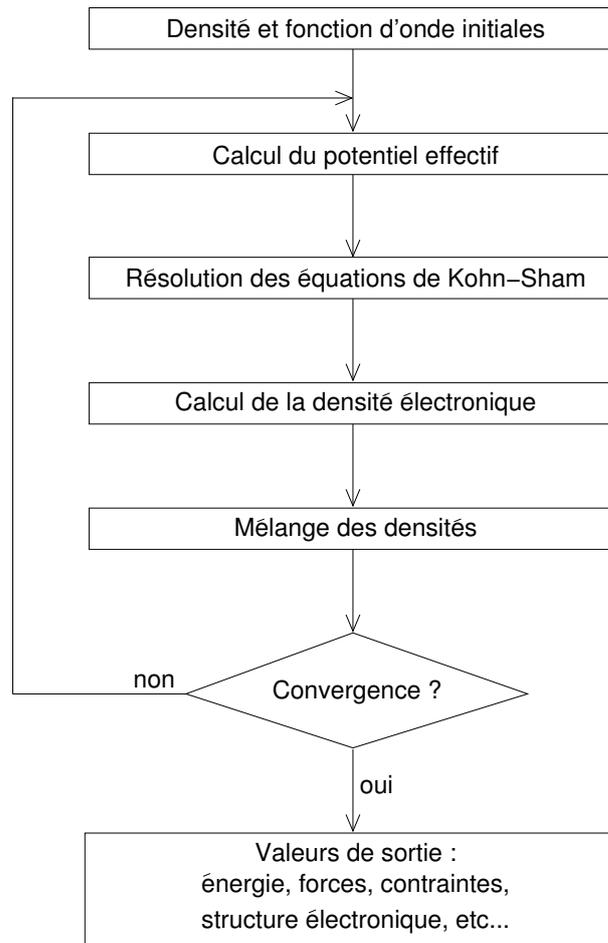
$$\vec{F}_i(\vec{R}_i) = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_i} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.10)$$

où  $\vec{F}_i$  est la force au premier ordre s'exerçant sur l'atome  $i$  situé en  $\vec{R}_i$ ,  $H$  l'hamiltonien et  $\Psi$  la fonction d'onde. Les relaxations atomiques lors d'un calcul statique se font alors avec un algorithme de minimisation de l'énergie de type gradient conjugué.

Il est connu que les énergies de formation obtenues à volume constant et les enthalpies de formation obtenues à pression constante convergent vers la même limite thermodynamique [33]. Cependant, pour les auto-interstitiels et les amas lacunaires, les calculs à volume constant tendent à surestimer les énergies de formation [34–36]. Les calculs à volume constant sont les plus simples à effectuer et les plus répandus.

Les conditions de pression constante convergent plus rapidement vers la limite thermodynamique. La relaxation de la géométrie de la supercellule se fait par minimisation de son tenseur des contraintes et la grande précision nécessaire à ce calcul entraîne des temps de simulation plus longs que pour les conditions de volume constant. Pour les calculs en ondes planes il faut aussi prendre une énergie de coupure plus grande, ce qui augmente encore le temps de calcul.

Pour l'étude des défauts lacunaires ou interstitiels dans un métal pur, il peut être judicieux d'effectuer des calculs à volume par atome constant où le volume de la supercellule divisé par le nombre d'atomes est le même avec ou sans défaut. Par exemple, la supercellule auto-interstitiel est obtenue en multipliant la supercellule du cristal parfait par



**Fig. 2.3 :** Représentation schématique du cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

un facteur  $[(N + 1)/N]^{1/3}$  dans chaque direction, où  $N$  est le nombre d'atomes dans la supercellule du cristal parfait. Ces conditions simulent les conditions thermodynamiques d'un calcul à volume constant.

### 2.3.9 Dynamique moléculaire

Il s'agit d'une méthode de simulation numérique permettant de décrire l'évolution d'un système au cours du temps à partir de ses équations de mouvement. En partant des positions initiales des atomes, les forces appliquées sur chacun d'entre eux sont calculées pour en déduire leur trajectoire en intégrant les équations de Newton avec, par exemple, l'algorithme de Verlet [37] :

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.11)$$

où  $\vec{r}(t)$  est la position de l'atome au temps  $t$ ,  $\vec{a}(t)$  son accélération et  $\delta t$  le pas de temps. Ainsi, connaissant la position des atomes aux instants  $t$  et  $\delta t$ , il est possible de connaître leurs positions suivantes à  $t+\delta t$ . La trajectoire des atomes est déterminée avec une précision d'autant plus grande que le pas de temps est petit. Typiquement pour de telles simulations le pas de temps vaut environ une femtoseconde ( $10^{-15}$  s).

En dynamique moléculaire, les ensembles peuvent être microcanoniques, ou  $NVE$ , où le nombre total  $N$  de particules, le volume  $V$  de la supercellule sont fixés et l'énergie totale  $E$  du système est constante, à une incertitude  $\delta E$  près. L'ensemble peut être canonique, ou  $NVT$ , en plaçant un thermostat sur le système. Par exemple le thermostat de Nosé introduit un degré de liberté supplémentaire afin de pouvoir contrôler la température, celle-ci fluctuant autour d'une valeur moyenne [38].

## 2.4 Méthode de Monte Carlo

Le but des calculs de Monte Carlo en physique des matériaux est d'effectuer des moyennes thermodynamiques. Le principe de ces simulations consiste à générer une chaîne de configurations (positions des atomes) dans l'espace des phases. La probabilité d'occurrence des configurations dans cette chaîne de Markov est rendue proportionnelle aux poids de Boltzmann qui correspondent à la statistique à l'équilibre thermodynamique. Dans le Monte Carlo d'équilibre, il s'agit simplement de prendre une moyenne d'ensemble à partir de la chaîne de Markov. Cette suite de configurations n'établit pas un chemin cinétique comme en dynamique moléculaire, mais un échantillonnage au hasard car les probabilités de transition remplissent une condition de bilan détaillé qui ne correspond pas à une dynamique réelle.

Néanmoins, dans le Monte Carlo cinétique, les probabilités de transition d'une configuration à une autre sont données par la théorie des processus thermiquement activés [39]. Les configurations visitées décrivent un chemin réaliste dans l'espace des phases tel qu'il serait donné par une simulation de dynamique moléculaire suffisamment longue pour permettre de simuler toute une succession d'événements rares. Dans le cas d'un modèle cinétique, les fréquences de saut peuvent être très variables. Pour cette raison, un algorithme à temps de résidence est utilisé. Avec cet algorithme, une transition est effectuée à chaque pas de Monte Carlo contrairement à l'algorithme standard de Metropolis qui présenterait des taux de rejets très élevés pour les fréquences de saut les plus basses [40].

Une bibliographie importante est disponible sur les simulations Monte Carlo et Monte Carlo cinétique, le lecteur est invité à la consulter pour obtenir davantage d'informations [41, 42].

## 2.5 Résumé

Les méthodes de simulation utilisées dans le cadre de ce travail ont été exposées dans ce chapitre. Les potentiels empiriques permettent d'effectuer des calculs rapidement sur un très grand nombre d'atomes (plusieurs millions). Ils vont par exemple nous permettre d'explorer en un minimum de temps les différents chemins de migration envisageables

pour les auto-interstitiels dans le zirconium hc. Cependant, cette méthode ne tient pas compte des détails des interactions interatomiques. Il est donc nécessaire d'effectuer des calculs *ab initio* pour obtenir des informations plus quantitatives en prenant en compte explicitement la structure électronique des matériaux. Comme pour la très grande majorité des calculs actuels en matière condensée dans l'état électronique fondamental, nous avons choisi d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en LDA et GGA, qui présente le meilleur rapport entre la précision des résultats obtenus et le temps de calcul. Enfin, les informations issues des calculs *ab initio* peuvent être utilisées comme données d'entrée dans des simulations en Monte Carlo cinétique et dont les résultats peuvent ensuite être comparés aux expériences.

Il reste maintenant à voir d'une part quelles sont les structures de défauts cristallins sur lesquelles nous allons travailler ; d'autre part quelles sont les informations disponibles sur la formation et la mobilité de ces défauts ainsi que les problématiques sous-jacentes. Ce sont les objectifs du prochain chapitre.

# Chapitre 3

## Les défauts ponctuels dans Zr hc : caractéristiques et rôles sous irradiation

### 3.1 Introduction

Un cristal est idéal si tous les atomes qui le composent sont placés sur des sites obéissant à une loi de périodicité donnée et il est dit parfait si seule l'agitation thermique vient contrarier cette périodicité. Cependant, un cristal réel n'est jamais parfait : il possède des défauts. Ces défauts peuvent être classés en plusieurs catégories. D'une part, il y a les défauts ponctuels qui peuvent être soit une lacune, soit un auto-interstitiel ou soit une impureté. La lacune est un défaut correspondant à l'absence d'un atome sur un site normalement occupé. L'auto-interstitiel est un atome supplémentaire inséré dans le cristal et de même nature que celui-ci. Dans le cadre de ce travail, nous parlerons de défaut ponctuel pour désigner uniquement une lacune ou un auto-interstitiel. D'autre part, il existe des défauts linéaires (dislocations), des défauts de surface (joints de grains, fautes d'empilement) et des défauts de volume (précipités, cavités).

L'énergie de formation des auto-interstitiels dans les métaux est supérieure à celle de la lacune et la concentration de ces défauts est proportionnelle à  $\exp(-F_f/(k_B T))$  où  $F_f$  est leur énergie libre de formation respective. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique il est généralement admis dans les métaux que la concentration des auto-interstitiels est plus faible que celle des lacunes. Des phénomènes peuvent cependant créer des défauts, par exemple l'écroutissage et dans un cas qui nous intéresse davantage : l'irradiation. Dans les réacteurs nucléaires, les gaines en alliage de zirconium sont soumises à l'irradiation aux neutrons. Les défauts créés sont obtenus par cascades de déplacement comprenant typiquement de 100 à 1000 atomes déplacés et consistant en un cœur lacunaire et une périphérie interstitielle. Afin de caractériser les défauts ponctuels dans le zirconium, il est utile d'effectuer une irradiation aux électrons rapides à basse température. Dans ce cas, il y a création de paires de Frenkel, lacune - auto-interstitiel, isolées.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord identifié clairement les configurations de défauts ponctuels et leurs petits amas dans les structures hc. Ensuite, nous passons en

revue les résultats les concernant dans Zr hc, obtenus par les expériences et par les simulations numériques. Enfin, le phénomène de croissance sous irradiation est abordé : il reste encore mal compris aujourd'hui et il pourrait être mieux expliqué avec davantage d'informations sur la formation et la mobilité des défauts ponctuels.

## 3.2 Les défauts ponctuels dans Zr hc

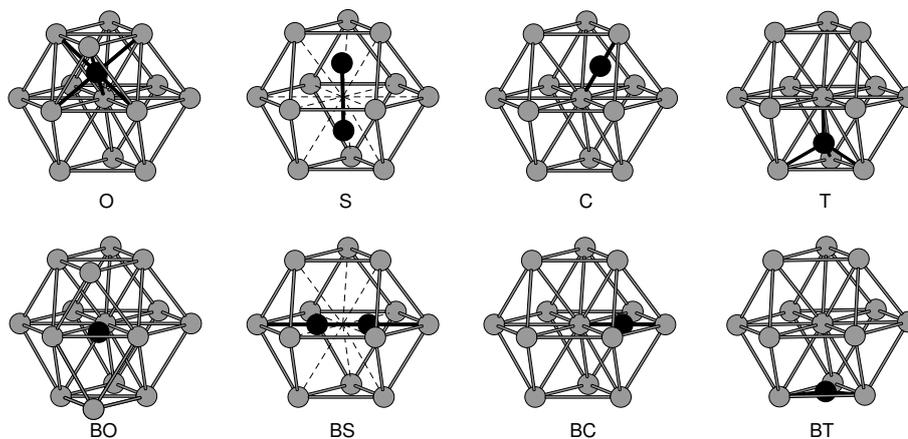
### 3.2.1 Identification des défauts ponctuels et de leurs petits amas

#### Défauts lacunaires

La lacune est certainement le défaut ponctuel le plus simple à étudier. Les sites de réseau d'une structure hexagonale compacte étant tous équivalents, les configurations de lacune sont aussi toutes équivalentes. On appelle bilacune un amas de deux lacunes en interaction. La position de la première lacune  $V_1$  étant fixée dans le cristal, la seconde lacune  $V_2$  pourra être placée en position de premier voisin de  $V_1$ , de second voisin, de troisième voisin etc... Les positions respectives de  $V_1$  et  $V_2$  donneront alors la nature basale ou non-basale à la bilacune. Toutes les configurations de bilacune étudiées dans ce travail sont décrites dans le chapitre 6 qui leur est en partie consacré.

#### Défauts interstitiels

Il existe davantage de configurations d'auto-interstitiel possibles dans une structure hc par rapport aux structures cc ou cfc. Au début des années 1980, Johnson et Beeler ont proposé huit configurations d'auto-interstitiel dans une structure hc [43]. Elles sont issues principalement de considérations géométriques et représentent des configurations de haute symétrie, voir Fig. 3.1. Jusqu'à présent, les calculs de défauts ponctuels dans les métaux hc ont été basés sur ces configurations.



**Fig. 3.1 :** Représentation schématique des huit configurations d'auto-interstitiel proposées par Johnson et Beeler [43] dans les matériaux de structure hexagonale compacte.

Le site O possède une symétrie octaédrique ; le défaut S est un dumbbell centré sur un site atomique et aligné selon l'axe  $c$  du cristal ; le site C est au milieu de deux atomes premiers voisins en dehors du plan basal, ce qui peut-être vu comme un pseudo-crowdion, et le site T possède une symétrie tétraédrique. Les quatre autres configurations sont dans le plan basal. Le défaut BO est une configuration O projetée dans le plan basal ; le site BS est une configuration dumbbell dans le plan basal où deux atomes se partagent le même site et sont alignés avec les deux premiers voisins du site vacant. Le site BC se trouve au milieu de deux atomes premiers voisins dans la direction  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  du cristal et représente une configuration crowdion. Le site BT est une configuration T projetée dans le plan basal.

On appelle di-interstitiel un amas de deux auto-interstitiels en interaction. Ces configurations sont très nombreuses car il faut considérer des amas regroupant toutes les combinaisons possibles d'auto-interstitiels. Il est ainsi difficile d'en faire une liste exhaustive.

## 3.2.2 Données expérimentales

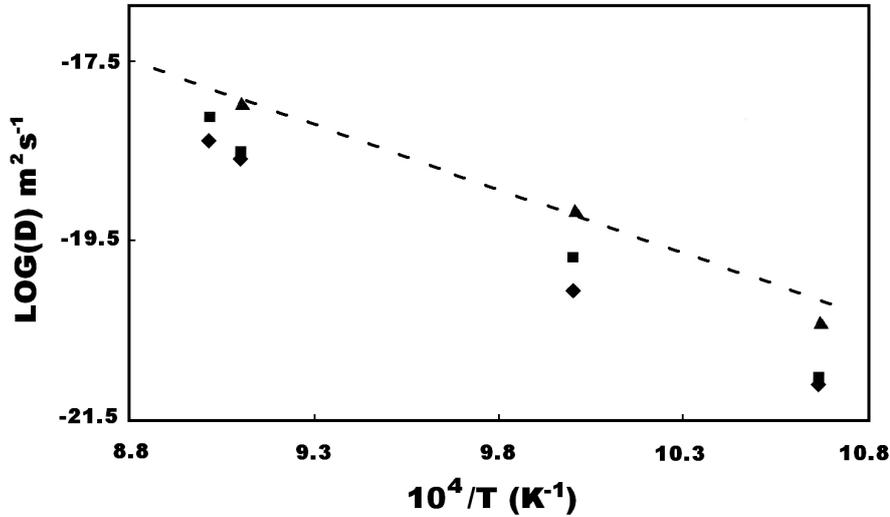
### Auto-diffusion

Dans la plupart des métaux et de leurs alliages, les phénomènes de diffusion sont généralement induits par la migration de défauts ponctuels. Pour les éléments du groupe IVb, Ti, Zr et Hf, l'auto-diffusion est supposée se faire par un mécanisme monolacunaire comme pour l'ensemble des métaux. Les expériences d'auto-diffusion ont longtemps été confrontées aux problèmes des impuretés, notamment le fer, qui influencent énormément la diffusion [44–50]. Des expériences d'auto-diffusion ont pu être effectuées sur du zirconium hc pur avec moins de 1 ppm de fer [51], celui-ci pouvant quand même influencer la valeur du coefficient d'auto-diffusion. Les échantillons ont d'abord subi un recuit à 1073 K pendant 72 heures sous vide avant d'être analysés avec une méthode de spectrométrie de masse à ionisation secondaire.

Les mesures d'auto-diffusion obtenues dans cette expérience sont reportées sur la Fig. 3.2. Elles ont été effectuées à trois températures différentes : 936, 1000 et 1100 K. Les deux premiers points à haute température représentent des résultats obtenus à partir d'une étude précédente [50]. Le rapport d'anisotropie est défini par  $RA = D_{\parallel} / D_{\perp}$  où  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  sont respectivement les coefficients de diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$  du cristal. Ce rapport  $RA$  vaut respectivement 0,84, 0,44 et 0,81 pour les trois températures mentionnées précédemment ; soit une valeur moyenne de 0,65. Le coefficient de diffusion est donné en fonction de la température  $T$  par l'équation d'Arrhénius :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

où  $D_0 = D(T=0K)$  et  $E_{act}$  est l'énergie d'activation apparente pour la diffusion, correspondant en principe à la somme de l'énergie de formation et de migration du défaut pilotant la diffusion. L'ajustement permet d'obtenir  $E_{act} = 3,17$  eV et une légère anisotropie de diffusion donnée est par  $D_{\parallel} / D_{\perp} \approx 0,6$ . Ainsi en admettant un mécanisme lacunaire, les lacunes auraient une énergie d'activation de 3,17 eV et diffuseraient un peu plus rapidement dans le plan basal.



**Fig. 3.2 :** Auto-diffusion dans le zirconium hc. Les points ■ représentent  $D_{\perp}$ , les points ◆ représentent  $D_{\parallel}$  et les points ▲ représentent le coefficient de diffusion total sur lesquels est ajustée la droite en tirets.

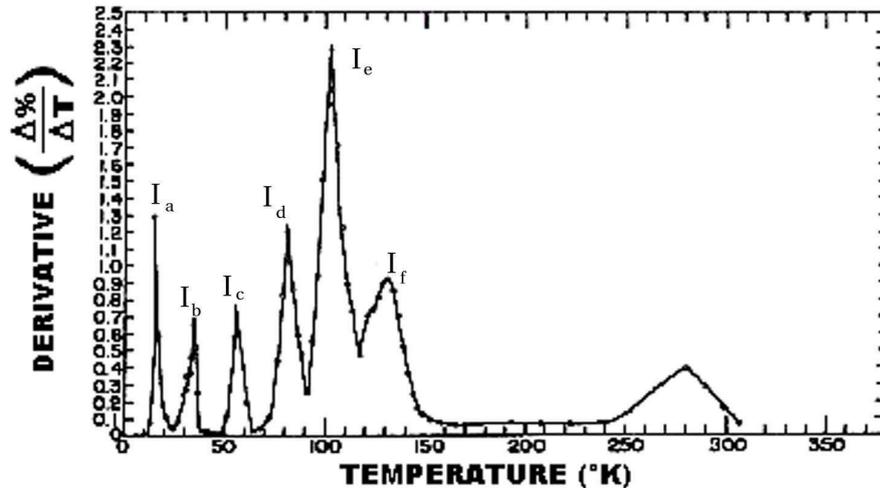
Des expériences d'auto-diffusion dans le titane [52] et le hafnium [53] donnent respectivement des facteurs d'anisotropie de 0,50 et 0,65 avec des énergies d'activation de 3,14 et 3,35 eV. De très nombreuses études de diffusion ont été menées sur le zirconium hc et ses alliages, notamment sur l'influence d'éléments comme le fer [44–50], le niobium [50,51,54,55], le hafnium [48,51,56] et l'oxygène [57,58]. Le fer diffuse rapidement dans Zr hc et l'auto-diffusion augmente avec la teneur en Fe. Ainsi, des énergies d'activation apparentes de l'auto-diffusion en présence de Fe ont été estimées à 1,2 eV au-dessus de 950 K et à 3,5 eV à plus basse température. La présence de Fe dans Zr hc fait aussi fortement varier le rapport d'anisotropie  $RA$ , celui-ci pouvant devenir supérieur à 1. L'interaction entre les atomes d'oxygène et les défauts ponctuels dans Zr hc est relativement faible. A l'inverse du hafnium, le niobium augmente l'auto-diffusion dans Zr hc. Une revue sur l'auto-diffusion et la diffusion des impuretés dans les métaux du groupe IVb est présentée dans [53] et [59].

### Revenu de résistivité électrique

Des mesures de résistivité électrique ont été effectuées sur le zirconium hc après irradiation, l'évolution de cette résistivité en fonction de la température de recuit donnant des informations sur la mobilité des défauts ponctuels. Afin de produire les lacunes et les auto-interstitiels dans les échantillons, ils ont été irradiés aux électrons à 4,2 K [60,61] et à 24 K [62], ou aux neutrons à 4,6 K [63], à 24 K [64] et à 77 K [65]. Les défauts peuvent aussi être produits en déformant les échantillons, dans ce cas il y a aussi formation de dislocations [66]. Nous allons voir plus particulièrement les résultats de Neely qui restent aujourd'hui les plus complets [60].

Du zirconium relativement pur a d'abord été irradié aux électrons à 4,2 K. La résis-

tivité  $\rho_0$  a augmenté alors de  $+\Delta\rho_0$  car elle est proportionnelle au nombre de défauts présents dans le matériau. Après cette irradiation, des recuits isochrones ont été effectués sur l'échantillon, en mesurant à chaque fois la résistivité. Ainsi,  $\Delta\rho$  a diminué jusqu'à devenir nul lorsque tous les défauts dus à l'irradiation ont été éliminés thermiquement. La courbe représentant la dérivée du pourcentage de défauts recombinés en fonction de la température est représentée sur la Fig. 3.3.



**Fig. 3.3 :** Dérivée du pourcentage de défauts recombinés dans le zirconium hc irradié aux électrons à 4,2 K [60].

Cette recombinaison complète des défauts s'est effectuée en trois stades qui correspondent aux domaines de température suivant : stade I entre 4,2 et 150 K, stade II entre 150 et 250 K et stade III entre 250 et 310 K. Ces résultats ont été retrouvés de manière relativement comparable dans [61].

- Le stade I correspondrait à des recombinaisons de paires de Frenkel entre plus proches voisins jusqu'à 112 K, au niveau des cinq premiers pics nommés sous-stades  $I_a$  à  $I_e$ . Le sous-stade  $I_f$ , de 112 K à 150 K correspondrait à une migration non corrélée à longue portée d'un auto-interstitiel avec une énergie de migration de 0,26 eV et une cinétique d'ordre 2 impliquant une migration à trois dimensions. Vialaret *et al.* ont retrouvé ce mécanisme de recombinaison puis de migration à longue portée d'un auto-interstitiel sur des températures légèrement différentes [64] (les stades  $I_e$  et  $I_f$  sont confondus). D'après eux, il pourrait aussi y avoir formation de petits agrégats d'auto-interstitiels moins mobiles pour les stades  $I_e$  et  $I_f$ .

- Le stade II (150-250 K) ne présente aucun sous-stade. Cependant, lorsque les mesures de résistivité sont effectuées sur des échantillons impurs, avec davantage d'hydrogène ou d'oxygène, il y a apparition de sous-stades. Selon [64], ce stade pourrait être interprété par la mobilité ou la dissociation de petits agrégats d'auto-interstitiels formés à plus basse température.

- Le stade III (250-310 K) indiquerait la migration d'un défaut migrant avec une énergie de

migration allant de 0,54 à 0,62 eV selon la dose d'irradiation et avec une cinétique d'ordre à peu près égale à 2. Il s'agirait selon Neely d'un autre type d'auto-interstitiel mais selon Vialaret *et al.* il pourrait aussi s'agir d'un défaut lacunaire [64]. L'énergie d'activation de ce stade a aussi été trouvée égale à 0,28 eV, mais dans du zirconium contenant près de 400 ppm d'impuretés [63].

L'influence de l'oxygène sur la restauration des défauts a été étudiée dans [62, 67]. Les atomes d'oxygène ne piègent pas les auto-interstitiels et la présence d'oxygène entraîne une création de défauts spécifiques à 4,2 K qui se restaurent au-dessous de 45 K. Il s'agirait de défauts ponctuels et certainement d'auto-interstitiels, mobiles à basses températures. L'influence du niobium sur le recuit des défauts d'irradiation par des électrons à 4,5 K a été étudiée dans [68]. Il a été constaté que le niobium diminuait considérablement l'amplitude du stade I de recuit et agit donc comme un piège pour les auto-interstitiels. Il a aussi été montré que les éléments Fe, Ce, Ti, Sn, Au et Dy étaient des pièges pour les auto-interstitiels au stade I et pour les lacunes au stade III [69, 70].

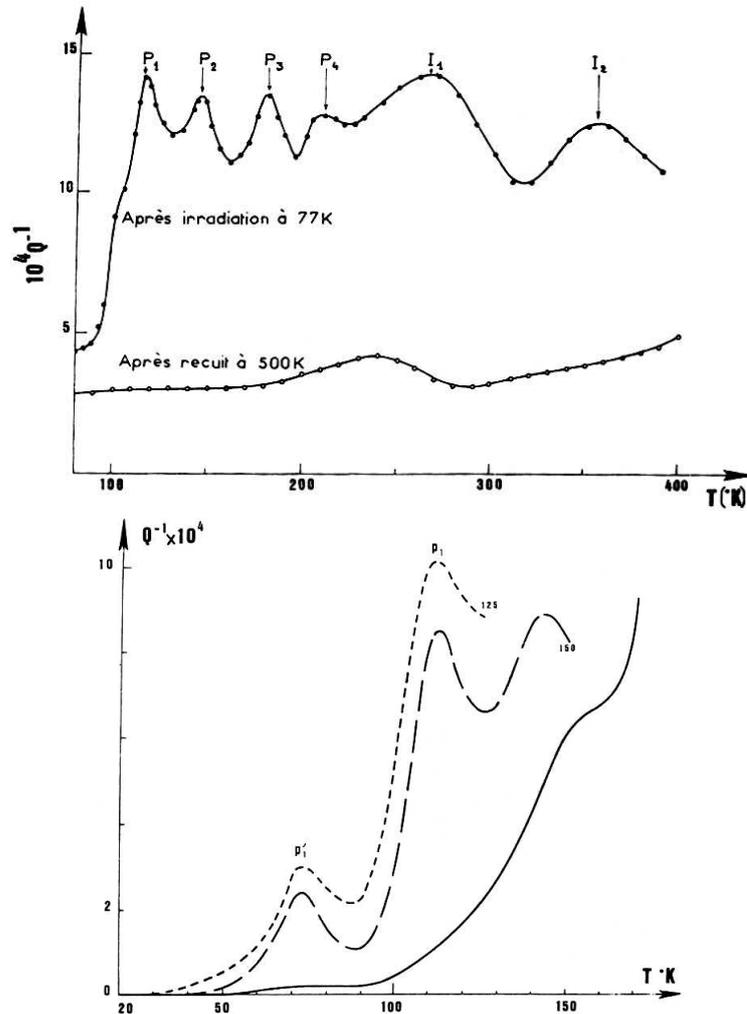
### Spectroscopie par annihilation de positron

Cette méthode permet de déterminer le volume libre des défauts de l'échelle atomique c'est à dire les défauts lacunaires. Des expériences de spectroscopie par annihilation de positron ont été effectuées dans Zr hc après une irradiation aux électrons à 78 K [71–73]. Les résultats montreraient que l'intervalle de température 250-300 K, correspondant au stade III des mesures de résistivité électrique, serait associé à la migration de la lacune avec une énergie de migration de 0,6-0,7 eV, ainsi qu'à la formation de petits amas lacunaires. Cette méthode de spectroscopie permet aussi d'obtenir une valeur minimale de l'énergie de formation de la lacune qui serait de  $E_f^V \geq 1,5$  eV [74, 75].

### Spectroscopie mécanique

Le frottement interne est une méthode de spectroscopie mécanique sensible aux propriétés élastiques de certains défauts. Des mesures de ce type ont été effectuées sur du zirconium hc ultrapur après une irradiation aux neutrons à 77 K [76]. La Fig. 3.4 montre l'évolution du frottement interne avec une montée linéaire en température. Six maxima de frottement interne sont détectés, le pic  $P_1$  coïncidant avec les sous-stades  $I_e$  et  $I_f$  de revenu de résistivité. Aucun pic n'est décelable après un recuit à 500 K. Un pic supplémentaire, noté  $P'_1$ , apparaît à 72 K si l'échantillon est refroidi à 4,2 K après irradiation.

- Les pics  $P_1$  et  $P'_1$  disparaissent simultanément avec la même loi de restauration, ce qui indique qu'ils correspondent à la manifestation d'un même défaut. Il s'agirait d'un auto-interstitiel pouvant se réorienter selon deux modes avec des énergies d'activation respectivement de  $E_r^1 = 0,17 \pm 0,01$  eV et  $E_r^2 = 0,27 \pm 0,02$  eV. Il migrerait en trois dimensions avec une énergie de  $E_m = 0,30 \pm 0,03$  eV et disparaîtrait après une centaine de sauts. Par ailleurs dans les métaux hc, seuls les défauts possédant une symétrie orthorhombique, monoclinique ou triclinique peuvent donner lieu à des pics de frottement interne [77]. Pichon *et al.* excluent les interstitiels de symétrie orthorhombique car selon



**Fig. 3.4 :** Frottement interne du zirconium hc irradié aux neutrons à 77 K. Sur le graphique du bas, trois recuits successifs ont été effectués sur le même échantillon (jusqu'à 125, 150 et environ 170 K), celui-ci ayant été ramené à la température de 20 K entre chaque recuit [76].

eux ils ne peuvent migrer que dans le plan basal, ce qui est en désaccord avec la cinétique d'annihilation d'ordre deux de l'auto-interstitiel observé. L'apparition d'un pic dédoublé dans les expériences est en accord avec ce qu'avait prévu Nowick pour un défaut monoclinique [78]. La symétrie monoclinique semble ainsi être celle qui correspond la mieux aux résultats obtenus. Parmi les auto-interstitiels de la Fig. 3.1, seule la configuration C possède une telle symétrie. Pichon propose dans sa thèse une autre configuration monoclinique mais elle ne sera pas étudiée par la suite [79].

- Le pic  $P_2$  correspondrait à la réorientation d'agglomérats d'auto-interstitiels dont la taille varie au cours du recuit, comme cela a déjà été mentionné [80]. L'énergie d'activation de cette réorientation augmente en cours de recuit pour se stabiliser à  $0,35 \pm 0,04$  eV.

- Les pics  $P_3$  et  $P_4$  correspondraient à des défauts intrinsèques et les pics  $I_1$  et  $I_2$  à des

impuretés. Seul le pic  $P_3$  correspondrait à un défaut simple. Il migrerait avec une énergie de  $0,56 \pm 0,05$  eV et pourrait être attribué aux mouvements de la lacune.

Des mesures de frottement interne à haute température sur du zirconium hc contenant environ 80 ppm de fer et 200 ppm d'oxygène ont permis par ailleurs d'estimer l'énergie d'activation de l'auto-diffusion de deux manières indépendantes à  $3,0 \pm 0,4$  eV et à  $3,2 \pm 0,4$  eV [81].

### Microscopie électronique à haute tension

Des analyses de microscopie électronique à haute tension ( $E=1$  MeV) ont été effectuées sur du zirconium hc pré-irradié afin d'étudier la mobilité des défauts ponctuels par des observations directes de montée de dislocations [82,83]. La croissance de boucles lacunaires prismatiques a été observée à des températures allant de 230 à 320 K. Ce résultat indique ainsi une certaine mobilité des lacunes à ces températures correspondant au stade III de revenu de résistivité. L'énergie de migration de la lacune serait d'environ 0,65 eV.

### Diffusion diffuse de type Huang

Des mesures de rayons X par diffusion diffuse de type Huang ont été effectuées sur du zirconium hc irradié aux électrons à 4,5 K [84]. Ces mesures ont été prises selon l'axe  $c$  du cristal et dans le plan de base, afin d'obtenir des informations sur le champ de déplacement à longue distance induit par les défauts dans ces deux directions (voir Fig. 3.5).

La théorie de la diffusion Huang prévoit que le rapport  $\sqrt{S_s^{(100)}/S_s^{(001)}} \cdot C_{33}/C_{11}$  représente le rapport des champs de déformation parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$  du cristal. Celui-ci a été trouvé égal à environ 1,1 dans Zr hc, ce qui indique que la configuration, ou les configurations, d'auto-interstitiel possèdent un champ de déplacement globalement isotrope. Cela n'est pas le cas pour Mg et Zn où ce rapport a été trouvé respectivement égal à 0,3 et 2,5.

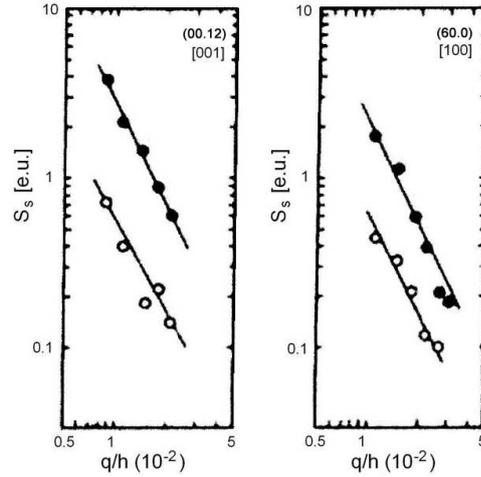
Des interprétations de ces résultats ont été effectuées à partir d'approximations basées sur le modèle des forces de Kanzaki [84] ou avec un potentiel empirique de paire [86]. La première étude indique que les configurations O, S et T pourraient être celles qui sont observées dans les expériences de Zr hc. La seconde étude, de Sindzingre, indique qu'il pourrait s'agir des configurations O, S, T, C et même BT.

D'autre part ces expériences ont permis d'évaluer le volume de relaxation de la lacune et de l'auto-interstitiel observé à  $-0,05$  et  $0,6 \pm 0,15$  volume atomique, respectivement [84,87].

## 3.2.3 La simulation numérique

### Les approximations analytiques

Il a été montré qu'il existait des moyens de calculer analytiquement mais de manière très approximative les énergies de formation et de migration de la lacune [74]. Ces calculs



**Fig. 3.5** : Section efficace de diffusion dans les directions [001] et [100] dans Zr hc après une irradiation aux électrons à 4,5 K à deux doses différentes (variation de la résistivité électrique de 1020 nΩcm (o) et 4012 nΩcm (●)) [84].

se basent sur trois corrélations : entre les coefficients de diffusion et la taille de l'atome qui diffuse, entre les énergies d'activation, et de formation, de la lacune et les propriétés physiques du métal, et entre l'énergie de migration de la lacune et les constantes élastiques. Les énergies déduites sont les suivantes :  $E_{act}^V=3,15-3,25$  eV,  $E_f^V=1,8$  eV et  $E_{mig}^V=1,4-1,6$  eV. Des valeurs proches ont été trouvées à partir d'une analyse des interactions entre la diffusion des atomes solutés et leurs interactions avec les défauts ponctuels [88] :  $E_f^V=1,4-2,1$  eV et  $E_{mig}^V=1,1-1,5$  eV.

### Les potentiels empiriques

De nombreuses études ont été menées avec des potentiels interatomiques, de paire ou à plusieurs corps, dans le zirconium hc [9, 11, 89–110]. Nous allons nous intéresser dans ce paragraphe aux résultats disponibles sur la formation et la migration de la lacune, de la bilacune, des auto-interstitiels et des di-interstitiels. Les formes de potentiel mentionnées dans cette partie sont celles qui ont été présentées dans le paragraphe 2.2.

L'énergie de formation de la lacune obtenue en potentiel empirique va de 1,36 eV, avec un potentiel de type EAM [92, 99], à 2,14 eV avec un potentiel de type RGL [95]. Les autres énergies de formation sont en accord avec une valeur d'environ  $E_f^V = 1,7 \pm 0,2$  eV. L'entropie de formation de la lacune a été trouvée égale à  $S_f^V=1,5k_B$  avec un potentiel de type RGL [111].

Deux sauts de lacune sont envisageables : un saut dans le plan de base et un saut hors de ce plan, avec des énergies respectives  $E_{m\perp}^V$  et  $E_{m\parallel}^V$ . En potentiel empirique ces énergies sont très proches :  $E_{m\perp}^V$  va de 0,57 [103] à 1,50 eV [96] et  $E_{m\parallel}^V$  va de 0,59 [103] à 1,44 eV [96]. L'écart  $\Delta E_m^V = E_{m\perp}^V - E_{m\parallel}^V$  a été trouvé trois fois positif et égal à 0,05 eV [104], 0,06 eV [96]

et 0,25 eV [108] indiquant une migration de la lacune plus rapide en dehors du plan basal. Toutes les autres valeurs de  $\Delta E_m^V$  sont négatives et vont de -0,01 [93] à -0,06 eV [97]. La moyenne des valeurs négatives de  $\Delta E_m^V$  se trouve aux alentours de -0,04 eV indiquant une tendance à une légère anisotropie de migration avec une lacune qui migrerait préférentiellement dans le plan de base.

Une étude de dynamique moléculaire a permis d'étudier la diffusion de la lacune dans Zr hc [105]. Les préfacteurs de la migration basale et non basale de la lacune sont respectivement  $D_{0\perp}^V = 5,87 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (avec  $E_{m\perp}^V \approx 0,91 \text{ eV}$ ) et  $D_{0\parallel}^V = 8,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (avec  $E_{m\parallel}^V \approx 0,96 \text{ eV}$ ). La diffusion de la lacune se fait ainsi de manière relativement isotrope entre 1050 et 1650 K avec un préfacteur  $D_0^V = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (et  $E_m^V \approx 0,93 \text{ eV}$ ) avec une migration légèrement favorisée dans le plan basal pour les plus basses températures.

La bilacune a été étudiée dans plusieurs travaux [11, 90, 93, 99–101, 103, 104, 108]. Dans la grande majorité des cas, les calculs se sont portés uniquement sur deux bilacunes premières voisines : la bilacune  $V2^{in}$  contenue entièrement dans un plan basal et la bilacune  $V2^{out}$  qui ne l'est pas. Ces deux configurations sont quasiment aussi stables avec une énergie de liaison attractive valant environ 0,1 eV. La configuration basale est la plus stable dans [90, 93, 100, 101, 103, 108] avec une énergie de formation au maximum 0,05 eV inférieure à celle de la configuration non basale, cette différence valant environ 0,01 eV dans la plupart des cas. Le cas inverse est vrai uniquement dans [11] avec une différence d'énergie de 0,01 eV. Dans les autres cas ces configurations ont la même stabilité. A noter que Johnson et Beeler avaient mis en évidence deux autres configurations de bilacune avec un potentiel de paire ajusté sur Ti hc [43]. Il s'agit de deux amas contenant trois lacunes et un auto-interstitiel situé au centre du triangle formé par les trois lacunes<sup>1</sup>.

La migration de la bilacune a été assez peu étudiée dans Zr hc. D'une part, Mikhin *et al.* ont calculé trois barrières de migration pour la bilacune [100]. Ils ont montré que la bilacune possède des énergies de migration plus faibles que la lacune, la plus basse valant approximativement 0,20 eV (contre 0,57 eV pour la lacune). Les énergies de migration obtenues leur permettent de conclure que la migration à longue portée de la bilacune ne peut se faire qu'en dehors du plan basal. Cependant, tous les chemins de migration n'ont pas été pris en compte dans ce travail, l'un d'entre eux entraînant justement une migration basale de la bilacune. D'autre part, Hu *et al.* ont calculé toutes les barrières de migration entre les configurations  $V2^{in}$  et  $V2^{out}$  ainsi que celles entre d'autres configurations de bilacune [104]. Ils ont obtenu des énergies de migration plus faibles que celles de la lacune, comprises entre 0,53 et 0,80 eV. Ces énergies sont très proches pour quatre chemins différents, aux alentours de 0,55 eV, ce qui indiquerait une diffusion relativement isotrope de la bilacune.

De nombreuses études ont été menées sur les auto-interstitiels en potentiel empirique dans Zr hc depuis l'article de Johnson et Beeler [43]. Le tableau 3.1 illustre la diversité des résultats obtenus. Les potentiels de paire donnent des énergies de formation comprises entre 3,46 et 5,67 eV. Les potentiels à plusieurs corps donnent des énergies de formation allant de 3,33 à 5,15 eV, excepté pour deux cas extrêmes (2,5 eV pour [103] et 9,24 eV

<sup>1</sup>Ces configurations sont décrites au chapitre 6.

pour [94]), la grande majorité des énergies étant en accord avec une valeur moyenne de  $E_f^i = 4,0 \pm 0,6$  eV. La configuration BC est la plus stable dans cinq cas, C dans quatre cas, BO dans deux cas, O et BS dans un seul cas. Les deux résultats issus de [93] ont été obtenus avec le même potentiel EAM, la seule différence entre eux est le rapport  $c/a$ , respectivement 1,58 et 1,625, et les paramètres ajustables. Dans le premier cas, BO est la configuration la plus stable avec une énergie de formation allant de 3,47 à 3,91 eV. Dans le second cas, C est la configuration la plus stable avec une énergie de formation allant de 4,49 à 4,83 eV. En conséquence, l'auto-interstitiel le plus stable ainsi que les énergies de formation dépendent très fortement du potentiel et de ses paramètres ajustables.

La migration des auto-interstitiels a aussi été étudiée en potentiel empirique [89, 100, 103, 105, 107, 109]. Les travaux de Fuse ont porté sur cinq auto-interstitiels et quatre d'entre eux ont été trouvés métastables : BO, C, T et O [89]. Il a alors calculé quelques barrières de migration à partir de ces configurations. Les énergies de migration ont été trouvées plus faibles que celle de la lacune et comprises entre 0,3 et 0,8 eV. Les résultats de [100, 103, 105, 107, 109] donnent des énergies de migration radicalement différentes. Les énergies de migration sont de 0,01 eV pour la migration basale de la configuration BC et une série d'énergies de migration très voisines a été obtenue à 0,13-0,14 eV et à 0,03-0,04 eV impliquant les configurations BC, BS, BO, C et O. La migration basale se ferait par une migration BO-BS-BO [100] ou BC-BS-BC [103]. La migration non-basale se ferait par une mécanique BO-C-BO [100] ou par des sauts entre des configurations C n'appartenant pas au même plan basal [103]. Woo *et al.* n'ont considéré que la configuration la plus stable avec leur potentiel, BC, pour calculer tous leurs chemins de migration, dans le plan basal et en dehors de ce plan [107, 109]. Johnson propose une migration basale par un mécanisme BO-BC-BT-BC-BO et une migration non-basale par un mécanisme BO-O-BO mais il n'a pas calculé les énergies de migration [97]. Dans tous les cas, trop peu de barrières ont été calculées pour pouvoir en déduire rigoureusement une isotropie ou une anisotropie de migration des auto-interstitiels.

Une étude de dynamique moléculaire a permis d'étudier la diffusion des auto-interstitiels dans Zr hc [105]. Les préfacteurs de la migration basale et non basale des auto-interstitiels sont respectivement  $D_{0\perp}^{int} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (avec  $E_{m\perp}^{int} \approx 0,06$  eV) et  $D_{0\parallel}^{int} = 4,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (avec  $E_{m\parallel}^{int} \approx 0,15$  eV). La diffusion des auto-interstitiels est anisotrope : elle se fait dans la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  à basse température (en-dessous de 300 K) puis à deux dimensions dans le plan basal et enfin à trois dimensions à haute température (au-delà de 1000 K).

Diego *et al.* [106] ont étudié des amas composés de 2 à 30 auto-interstitiels avec un potentiel de type FS [106]. Ils n'ont considéré que les amas formés avec des configurations BO et BS qui sont les deux plus stables avec le potentiel utilisé. Les énergies de formation des di-interstitiels sont comprises entre 5,91 et 6,72 eV et les énergies de liaison valent approximativement 0,7-0,9 eV. Ces énergies de liaison augmentent jusqu'à 2,6 eV pour des amas de 30 auto-interstitiels. Une revue de Bacon a indiqué que le di-interstitiel le plus stable, avec un potentiel de paire, est un amas de deux configurations BO adjacentes dans le même plan basal [91]. Mikhin *et al.* ont obtenu une énergie de liaison de 1,71 eV pour un amas de deux configurations BC adjacentes dans le même plan basal [100].

Ce di-interstitiel pourrait migrer dans le plan basal avec une énergie de migration iden-

Premier auteur	année	Réf.	potentiel	$E_{f\min}^i$	$E_{f\max}^i$	configuration stable
M. Fuse	1985	[89]	potentiel de paire	3,83	5,67	BO
D.J. Oh	1988	[92]	EAM	4,52	4,92	C
D.J. Oh	1989	[93]	EAM	3,47	3,91	BO
				4,49	4,83	C
M. Igarashi	1991	[94]	FS	7,55	9,24	O
F. Willaime	1991	[95]	RGL	4,27	4,48	C
R.A. Johnson	1991	[97]	EAM	3,33	4,05	BO
A.G. Mikhin	1994	[100]	potentiel de paire	3,46	3,85	BO
				3,67	3,85	BO
G.J. Ackland	1995	[101]	FS	3,76	4,32	BC
A.S. Goldstein	1995	[102]	EAM	4,13	4,61	BC
R.C. Pasianot	1999	[103]	EAM	2,50	3,04	BC
W. Hu	2001	[104]	AMEAM	3,51	3,60	BS
C.H. Woo	2003	[107]	FS	3,71	4,08	BC
Y.M. Kim	2006	[108]	MEAM	4,04	5,15	C
C.H. Woo	2007	[109]	FS	3,75	4,13	BC

**Tab. 3.1 :** Résultats sur les auto-interstitiels avec différents potentiels interatomiques. Les plus basses et les plus hautes énergies de formation  $E_{f,\min}^i$  et  $E_{f,\max}^i$  sont indiquées (en eV) pour les configurations métastables et la configuration la plus stable est indiquée dans la dernière colonne.

tique à celle d'un auto-interstitiel et valant 0,03 eV. La migration des amas d'interstitiels pourrait ainsi se faire par une succession de sauts des auto-interstitiels qui le composent. En conséquence l'énergie de migration d'un amas d'interstitiels serait très voisine de celle d'un auto-interstitiel et vaudrait environ 0,02 eV pour un di-interstitiel et 0,01 eV pour un amas de 24 interstitiels selon [106].

### Les calculs *ab initio*

Jusqu'à présent, peu de calculs *ab initio* ont été effectués sur les défauts ponctuels dans Zr hc. Les seuls résultats disponibles portent sur la formation et la migration de la lacune, ainsi que sur la formation des auto-interstitiels.

Domain et Legris ont obtenu une énergie de formation de la lacune de 1,86 eV à 95 atomes (1,90 eV à 35 atomes) avec le code d'ondes planes VASP en GGA et à pression constante [112]. Leurs énergies à volume constant sont identiques, à 0,01 eV près. Ils ont aussi obtenu une énergie de formation de 1,99 eV à 35 atomes en utilisant cette fois-ci une fonctionnelle LDA à pression constante [36]. Un calcul FPLMTO, en LDA à volume constant, a permis d'obtenir une énergie de formation non relaxée de 2,07 eV pour la lacune [113].

La migration de la lacune dans Zr hc en *ab initio* a uniquement été étudiée dans la thèse de Domain [36]. Ces calculs ont été effectués avec le code VASP en GGA avec 35

atomes. Il a trouvé à volume constant une énergie de migration basale à mi-chemin de 0,53 eV (resp. 0,39 eV à pression constante) et une énergie de migration non-basale de 0,66 eV (resp. 0,57 eV à pression constante). Ces résultats indiquent une anisotropie de migration avec une lacune qui migrerait plus rapidement dans le plan basal. Il en déduit par ailleurs une énergie d'activation pour la diffusion de 2,5 eV qui est plus faible que la valeur expérimentale (3,17 eV selon [51]).

Le tableau 3.2 reprend l'ensemble des résultats obtenus sur la formation des auto-interstitiels dans Zr hc en *ab initio* [112, 114]. Les calculs ont été réalisés avec les codes d'ondes planes VASP et PWSCF. Les énergies de formation obtenues sont proches de 3 eV, ce qui est bien plus faible que la grande majorité de celles obtenues à partir de potentiels empiriques ( $E_f^i = 4,0 \pm 0,6$  eV). Les configurations BC et T sont instables et tombent dans des configurations BO et S, respectivement. La configuration BT a une énergie de formation bien supérieure à toutes les autres, se situant au-dessus de 4 eV. Les cinq configurations, O, BO, S, BS et C, sont très proches en énergie, avec un intervalle allant de 0,24 à 0,54 eV selon les calculs. Excepté pour le calcul à 97 atomes en LDA où la configuration BO est légèrement plus stable, tous les autres résultats indiquent que la configuration O est la plus stable. Parmi ces cinq configurations, C a été trouvée quatre fois comme étant la moins stable et BS trois fois. Trois effets méritent d'être approfondis. D'une part, l'influence de la taille de la cellule de simulation est relativement importante. Excepté pour BO à pression constante, les variations de l'énergie de formation vont de 0,06 eV (O) à 0,67 eV (BS) entre des cellules à 37 et 97 atomes. En moyenne, ces variations sont de 0,24 eV. D'autre part, l'influence de la fonctionnelle, LDA ou GGA, n'est pas négligeable. Les variations de l'énergie de formation à volume par atome constant entre des calculs LDA et GGA vont de 0,11 eV (C) à 0,33 eV (S), la moyenne de ces variations étant de 0,22 eV. Enfin, les calculs à volume constant et pression constante ont donné des résultats sensiblement différents. Les différences d'énergie obtenues vont de 0,38 eV (BO) à 0,53 eV (BS) à 37 atomes et seulement de 0,10 eV (O et BO) à 0,17 eV (C) à 97 atomes, avec des moyennes respectives de 0,43 et 0,12 eV. Ces résultats indiquent que le nombre d'atomes est encore insuffisant pour obtenir des énergies de formation qui sont convergées avec la taille de la supercellule. Comme cela a déjà été mentionné, des calculs en GGA, donnant de meilleurs résultats sur les propriétés de volume de Zr hc, et sur des supercellules plus grandes, sont requis pour pouvoir en tirer davantage de conclusions [114].

## 3.3 La croissance sous irradiation

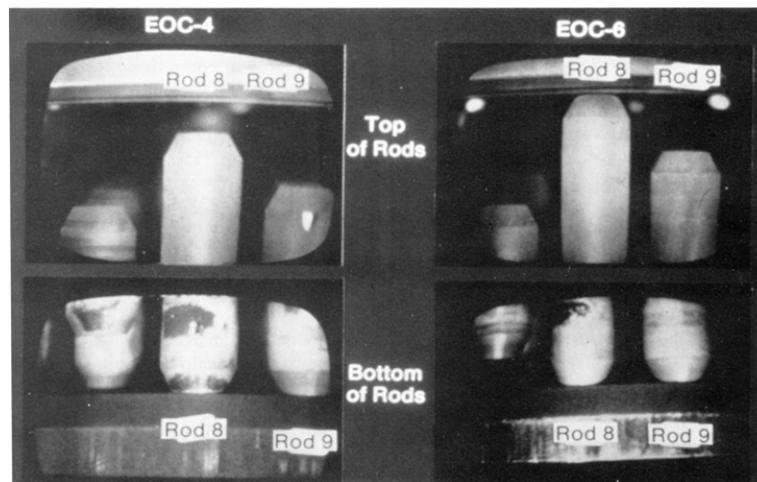
### 3.3.1 Principe

La croissance sous irradiation est un phénomène de déformation à volume constant qui intervient pour des cristaux non cubiques soumis à une irradiation et en l'absence de contrainte extérieure. Ce phénomène existe dans des matériaux tels que le graphite [115], l'uranium [116], le zirconium et ses alliages [117]. La Fig. 3.6 montre les effets de la croissance sous irradiation sur des crayons de combustible, plus ou moins importants

				O	BO	S	BS	C	BC	T	BT
LDA	N=37	[114]	V/at	2,73	2,97	2,95	3,23	3,18	(BO)	-	-
	N=97	[114]	V/at	2,79	2,78	2,80	2,90	3,07	(BO)	-	-
GGA	N=37	[114]	V/at	3,04	3,14	3,28	3,39	3,52	(BO)	-	-
		[112]	V	3,22	3,45	3,56	3,76	3,63	-	(S)	4,84
	[112]	P	2,83	3,07	3,13	3,23	3,19	-	(S)	4,43	
	N=97	[112]	V	2,94	2,98	3,12	3,09	3,25	-	(S)	4,14
[112]		P	2,84	2,88	3,01	2,95	3,08	-	(S)	4,03	

**Tab. 3.2 :** Energies de formation *ab initio* des auto-interstitiels dans Zr hc (en eV). N représente le nombre d'atomes, V/at désigne les calculs effectués à volume par atome constant, V à volume constant et P à pression constante. Les configurations instables déclinent dans les configurations notées entre parenthèses.

selon les caractéristiques des crayons (composition, texture etc...). L'effet de la croissance est particulièrement marquée sur le crayon du centre (Rod 8).



**Fig. 3.6 :** Crayons de combustible en alliage de zirconium ayant des caractéristiques différentes (composition, texture etc...) après 4 cycles d'irradiation (à gauche) et 6 cycles d'irradiation (à droite) [118].

La croissance sous irradiation est présente dans les alliages de zirconium dans le cœur des réacteurs nucléaires. L'atome percuté par un neutron d'énergie de 1 MeV va être expulsé de son site cristallin avec une énergie cinétique d'environ 10 keV. Il s'agit de l'atome primaire ou PKA (Primary Knock-on Atom) qui va engendrer une cascade de déplacements. A la fin de cette cascade, il subsiste une zone riche en lacunes au cœur de la cascade, et une zone périphérique riche en interstitiels. Si la température est suffisante, les lacunes et les interstitiels sont mobiles. Plusieurs phénomènes peuvent alors se produire. D'une part, ces défauts peuvent s'éliminer par recombinaison mutuelle. D'autre part, ils peuvent

s'éliminer sur des puits déjà existant tels que les dislocations (boucles ou lignes), les amas de défauts, les joints de grains, les précipités etc... Enfin, ils peuvent s'agglomérer entre eux. Les interstitiels vont former des boucles de dislocations et les lacunes des boucles lacunaires ou des cavités. Ces divers phénomènes d'élimination de défauts ponctuels sont à l'origine de la croissance sous irradiation.

Ce phénomène n'intervient que dans les structures anisotropes. Dans ces structures, contrairement aux matériaux cubiques comme les aciers, chaque type de puits de défauts ponctuels produit des contraintes dans des directions cristallographiques différentes. Cela entraîne ainsi des déformations anisotropes. Dans Zr hc le cristal s'allonge dans la direction  $a$  et se contracte dans la direction  $c$ . Certains cas sont plus complexes comme dans des alliages de phase  $\alpha/\beta$  de type Excel (Zr-3,5Sn-0,8Mo-0,8Nb) où la contraction pourrait s'effectuer dans la direction  $a$  [119].

L'amplitude de la croissance sous irradiation dépend fortement des conditions d'irradiation (dose, température et flux) et du matériau (composition chimique, texture, taille de grain etc...). L'influence de ces paramètres a été étudiée dans la thèse de Simonot [120].

### 3.3.2 Les modèles de croissance

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer le phénomène de croissance sous irradiation et un certain nombre de revues ont été publiées à ce sujet [121–123].

#### Modèle de Buckley

Le premier mécanisme permettant d'expliquer la croissance sous irradiation a été proposé par Buckley [117]. Selon lui, la croissance pourrait s'expliquer par la formation et la croissance de boucles de dislocations interstitielles dans les plans prismatiques et de boucles lacunaires dans les plans basaux. Cette hypothèse a été abandonnée lorsque des analyses de microscopie électronique ne remarquèrent pas la présence de boucles de dislocations dans les plans basaux des échantillons [121, 124, 125]. D'autre part, l'observation de boucles de dislocations interstitielles et lacunaires dans les plans prismatiques invalide ce modèle.

Deux autres résultats tendent à contredire le mécanisme de Buckley pour Zr. D'une part, il a été montré que la croissance de polycristaux de Zr dépendait fortement de la température contrairement à la croissance de monocristaux de Zr, ce qui montre que les joints de grains devraient jouer un rôle important dans la croissance de Zr. D'autre part, il a été montré que la vitesse de croissance augmentait avec le taux d'écroissage d'un échantillon de Zr, c'est à dire sa densité de dislocations rectilignes, ce qui montre que ce réseau de dislocations devrait aussi jouer un rôle important dans la croissance de Zr.

#### Modèle de Kelly

Kelly a suggéré que les tensions générées par les dilatations thermiques d'un grain de Zr pourraient produire un flux inégal de lacunes et d'interstitiels aux joints de grains, entraînant la croissance [124]. Cette idée n'a pas été retenue puisqu'il faudrait comprendre

pourquoi une dilatation uniforme entraînerait une migration anisotrope des défauts ponctuels.

### **Modèles basés sur la différence d'interaction élastique (E.I.D.)**

Carpenter et Northwood ont suggéré que l'élimination des défauts ponctuels aux dislocations rectilignes de type  $\langle a \rangle$  (parallèles à l'axe  $c$ ) est biaisée en faveur des interstitiels [126] pour des raisons élastiques. En effet, la différence de volume de relaxation autour des lacunes et des interstitiels conduirait à une énergie d'interaction entre les interstitiels et les dislocations rectilignes plus grandes. Ainsi, il y aurait une ségrégation des interstitiels sur les dislocations rectilignes et un flux de lacunes vers des puits neutres : les joints de grains. Par la suite, de nombreux modèles ont été développés à partir de celui-ci et en tenant compte des nouvelles observations microstructurales [127–129]. Cependant, ces mécanismes ne peuvent pas expliquer tous les résultats expérimentaux [122, 130], notamment la présence de boucles lacunaires et interstitielles de taille voisine dans les plans prismatiques des matériaux recristallisés.

### **Modèles basés sur la différence d'anisotropie de diffusion (D.A.D.)**

Développés initialement en généralisant la théorie cinétique à des métaux non-cubiques comme le zirconium, ce sont des modèles récents qui prennent en compte l'anisotropie de diffusion des défauts ponctuels [131]. Il repose sur le fait que la différence d'anisotropie de diffusion entre les lacunes et les interstitiels peut produire un large biais dans la cinétique d'élimination avec les puits. Ce biais serait prépondérant par rapport à celui induit par la différence d'énergie d'interaction élastique entre lacunes et interstitiels [132]. Ainsi, dans le modèle D.A.D. les dislocations rectilignes basales et les boucles de dislocations basales constituent des puits préférentiels pour les lacunes. Les joints de grains avec une surface dans un plan basal constituent des puits préférentiels pour les lacunes tandis que ceux avec une surface dans un plan prismatique constituent des puits préférentiels pour les interstitiels [133].

Woo a montré que le modèle D.A.D. pouvait rendre compte de la croissance sous irradiation [134]. Si la concentration de dislocations rectilignes est faible, les joints de grains constituent les puits dominants. L'élimination des défauts ponctuels sur les boucles de type  $\langle a \rangle$  est alors légèrement biaisée en faveur des interstitiels. Si la concentration de dislocations rectilignes est importante, elles deviennent les puits dominants. Les calculs ont montré qu'en absence de dislocations rectilignes de type  $\langle c \rangle$  (basales), le flux d'interstitiels va préférentiellement sur les dislocations rectilignes de type  $\langle a \rangle$  et celui des lacunes vers les boucles de type  $\langle a \rangle$ . Les défauts ponctuels s'éliminent ainsi sur ces deux types de puits. Ce mécanisme n'implique pas de réelle déformation. Celle-ci est alors pilotée par l'élimination aux joints. En présence de dislocations rectilignes de type  $\langle c \rangle$ , les lacunes viennent s'éliminer dessus, ainsi que sur les joints de grains parallèles au plan basal. Il n'y a pas de changement sur l'élimination des interstitiels.

Le modèle D.A.D. permet enfin d'expliquer certaines observations expérimentales. Par

exemple, l'absence de boucles interstitielles au voisinage des joints de grains parallèles au plan prismatique s'explique par l'élimination des interstitiels sur ces joints [135, 136].

### 3.3.3 Application du modèle D.A.D. en dynamique d'amas

Christien et Barbu ont repris un modèle de dynamique d'amas décrivant l'agglomération de défauts ponctuels dans les métaux sous irradiation [137, 138]. Le modèle initial considérait une diffusion purement isotrope des défauts ponctuels, il a donc été modifié pour traiter la diffusion anisotrope de ces défauts dans le zirconium hc selon le modèle D.A.D. de Woo [134]. L'évolution des boucles a alors été étudiée pour une lame mince de Zr hc irradiée aux électrons.

Sous irradiation les boucles prismatiques, lacunaires ou interstitielles, apparaissent les premières. Le développement des boucles basales, essentiellement lacunaires [139], ne se fait qu'au delà d'une certaine dose et dépend fortement de l'alliage et de la température d'irradiation [140, 141]. Ainsi, les boucles basales n'ont pas été prises en compte dans le travail de Christien et Barbu.

Par ailleurs, ils ont pris des coefficients de diffusion de la lacune et des auto-interstitiels issus de calculs en dynamique moléculaire classique [105]. Dans ces calculs, la diffusion de la lacune est isotrope et celle des auto-interstitiels anisotrope, préférentiellement dans le plan basal en-dessous de 1000 K.

Christien et Barbu ont mis en évidence l'influence importante de l'orientation cristalline de la lame sur son évolution microstructurale. Quand l'axe  $c$  du cristal est normal à la lame, les boucles interstitielles croissent. Quand l'axe  $c$  du cristal est parallèle à la lame, ce sont les boucles lacunaires qui croissent. Cet effet peut être lié directement à la diffusion anisotrope des auto-interstitiels. Les résultats numériques obtenus sont en bon accord avec les expériences, ils indiquent que la diffusion anisotrope des auto-interstitiels fournit une explication fiable sur l'observation inattendue de boucles lacunaires dans le zirconium irradié aux électrons.

Afin d'améliorer le modèle D.A.D., il faudrait prendre en compte les énergies *ab initio* de formation et de migration des défauts ponctuels, lacune et auto-interstitiels. Ce n'est pas le cas jusqu'à présent puisque les énergies utilisées dans les modèles D.A.D. sont encore issues de potentiels empiriques. Or il a été montré qu'il existait des différences importantes entre les résultats *ab initio* et empiriques dans Zr hc. Par exemple, le modèle de Christien et Barbu considère que la lacune diffuse de manière isotrope mais ce n'est pas le cas en *ab initio* [36]. Il pourrait en être de même pour les auto-interstitiels qui diffusent peut-être de manière isotrope en *ab initio*. Si les auto-interstitiels diffusent de manière plus anisotrope que les lacunes en *ab initio*, le modèle D.A.D. reste valable. Dans le cas contraire, le modèle D.A.D. ne peut plus expliquer le phénomène de croissance sous irradiation dans Zr hc et doit être alors révisé.

## **3.4 Résumé**

La structure des défauts cristallins étudiés dans ce travail a été analysée dans ce chapitre. Une revue bibliographique sur la formation et la mobilité de ces défauts à été effectuée, d'une part avec des résultats expérimentaux et d'autre part avec des résultats issus de simulations numériques. Enfin, la croissance sous irradiation a été abordée, phénomène qui reste encore mal compris et qui pourrait être mieux expliqué avec davantage d'informations sur les défauts ponctuels.

Il reste maintenant à voir quels sont exactement les codes et les algorithmes qui ont été utilisés dans ce travail pour étudier ces défauts ainsi que la manière dont ont été calculées toutes les grandeurs observables telles que les constantes élastiques, les énergies de formation, de migration etc... C'est l'objectif du prochain chapitre.

# Deuxième partie

## Résultats



# Chapitre 4

## Techniques de calcul

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, les codes et les algorithmes de calcul utilisés dans ce travail sont présentés. Les calculs en potentiel empirique ont été effectués avec des potentiels interatomiques de type EAM et RGL avec deux codes développés en partie au sein du Service de Recherches de Métallurgie Physique du CEA de Saclay. Pour les calculs de structure électronique *ab initio*, notre choix s'est porté sur le code SIESTA basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et qui a la particularité d'utiliser une base d'orbitales localisées. Cependant, afin de valider la prédictivité de certains de nos résultats SIESTA, nous avons effectué des calculs avec le code d'ondes planes PWSCF. Ensuite, nous avons effectué des simulations en Monte Carlo cinétique en utilisant nos résultats *ab initio* comme données d'entrée. Cela nous a permis de confronter nos résultats numériques aux résultats expérimentaux. Les méthodes de calcul pour caractériser les propriétés et les grandeurs observables de nos systèmes sont également présentées. Les ressources informatiques qui ont été utilisées pour ce travail sont décrites dans l'Annexe A.

### 4.2 Codes de calculs et algorithmes

#### 4.2.1 Potentiels empiriques

Dans le cadre de ce travail, des calculs en potentiel empirique ont été effectués sur le zirconium. Les potentiels interatomiques utilisés sont ceux de Willaime et Massobrio [95], noté WM1, et de Mendeleev et Ackland [110], noté AM3. Ces calculs ont été effectués avec le code PHONDY de Marinica et Barreteau [142, 143] ainsi qu'avec le code NDM90 de Crocombette *et al.* [144].

Le potentiel WM1 est basé sur le modèle de Rosato-Guillopé-Legrand (RGL) et le potentiel AM3 de type EAM (Embedded-Atom Method). Tous les paramètres des potentiels WM1 et AM3 sont ceux des références [95] et [110]. Un raccord a été ajouté au potentiel WM1 afin qu'il soit continu. Les données de transformation de phase ont été exclues des procédures de paramétrage pour AM3 mais elles incluent les énergies de formation des auto-interstitiels et des fautes d'empilement issues des calculs *ab initio* de Domain [36].

Nos calculs ont été effectués à volume constant, la minimisation de l'énergie a été effectuée avec un algorithme de gradient conjugué et des conditions périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace.

### 4.2.2 Code DFT SIESTA

Les calculs *ab initio* ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le code SIESTA (versions 1.3 et 2.0) [28, 29] dans le titane, le zirconium et le hafnium. Les fonctions d'onde monoélectroniques sont développées sur une base d'orbitales atomiques localisées avec une combinaison linéaire d'orbitales numériques. L'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) ont été utilisées comme fonctionnelles d'échange et de corrélation. Pour la LDA, les termes d'échange et de corrélation ont été paramétrisés avec la fonctionnelle de Perdew et Zunger [145] basée sur les calculs de Ceperley et Alder [146]. Pour la GGA, ces corrections sont celles de Perdew, Burke et Ernzerhof [147]. Les pseudopotentiels sont à norme conservée de Troullier-Martins.

La méthode de Monkhorst et Pack a été utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin [148]. Le mélange des densités dans le cycle auto-cohérent de la résolution de l'hamiltonien de Kohn et Sham se fait par la méthode de Pulay [149]. L'algorithme du gradient conjugué a été utilisé pour relaxer la position des atomes dans les calculs statiques. La force maximale sur un atome acceptée à la fin du dernier cycle d'auto-cohérence est de  $0,04 \text{ eV}/\text{Å}^1$ .

Nos calculs ont été effectués à volume total constant ou à pression constante pour les lacunes et les bilacunes et à volume par atome constant ou à pression constante pour les auto-interstitiels et les di-interstitiels (voir paragraphe 2.3.8). Une maille primitive hexagonale a été utilisée pour construire les supercellules, sauf indication contraire. Des calculs de dynamique moléculaire de type Born Oppenheimer ont été effectués avec l'algorithme de Verlet [37] afin d'obtenir la trajectoire des atomes. Les calculs à température constante ont été effectués avec l'algorithme de Nosé [38].

La fonction d'occupation des états électroniques est celle qui a été proposée par Methfessel et Paxton utilisant une fonction polynômiale de Hermite-Gauss d'ordre 1 [150]. L'élargissement de la fonction d'occupation électronique a été optimisé avec le nombre de points  $k$ , il a été choisi à  $0,3 \text{ eV}$ , sauf indication contraire. Le maillage de la grille de l'énergie dans l'espace réel est compris entre  $0,07$  et  $0,09 \text{ Å}$  (*i.e.* meshcutoff d'environ  $500 \text{ Ry}$ ).

Les pseudopotentiels et les bases de fonctions ont été développés et optimisés pour chaque métal et le nombre de points  $k$  a été optimisé en fonction de la géométrie de la supercellule. Ces résultats sont présentés en détail au chapitre suivant.

---

<sup>1</sup>Afin d'être assuré de la métastabilité de certaines configurations d'auto-interstitiel, des calculs ont aussi été effectués avec une force maximale de  $0,02 \text{ eV}/\text{Å}$ .

### 4.2.3 Codes DFT d'ondes planes

Les résultats issus de SIESTA ont été comparés avec des résultats précédents obtenus avec les codes d'ondes planes PWSCF et VASP utilisés dans les travaux de Willaime [114] et Domain [36]. Nous noterons ces codes PW(1) et PW(2), respectivement. Pour compléter cette comparaison, des calculs supplémentaires avec PWSCF ont été effectués. D'une part en utilisant un autre pseudopotentiel ultradoux plus robuste et en prenant une énergie de coupure plus grande ; d'autre part avec un pseudopotentiel à norme conservée de Troullier-Martins, noté PW(1)-TM, équivalent à celui utilisé dans SIESTA mais avec les électrons 4s dans la bande de valence.

### 4.2.4 Simulations en Monte Carlo cinétique

Des calculs en Monte Carlo cinétique ont été effectués avec nos résultats *ab initio* comme données d'entrée sur la lacune et les bilacunes. Le code utilisé est celui décrit dans [40] et adapté dans le cadre de ce travail aux structures hexagonales compactes. Les coefficients de diffusion ont été calculés à partir de la relation

$$D_X^\alpha = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{\langle (\mathbf{R}_X^\alpha(t+u) - \mathbf{R}_X^\alpha(u))^2 \rangle_u}{2\nu_\alpha t} \quad (4.1)$$

où X indique le type de défaut (V pour la lacune et 2V pour la bilacune) et  $\langle \rangle_u$  représente une moyenne temporelle prise sur ce défaut.  $\mathbf{R}_X^\alpha(t')$  indique la position du défaut au temps  $t'$  ( $\alpha = i$ ), ou sa projection sur l'axe  $c$  du cristal ( $\alpha = c$ ) ou dans le plan basal ( $\alpha = a$ ). Les dimensions d'espace ou de sous-espace ont été prises en compte avec respectivement  $\nu_i = 3$ ,  $\nu_c = 1$  et  $\nu_a = 2$ . Les coefficients de diffusion sont obtenus pour un temps  $t$  infini. La boîte de simulation contient  $36^3/3$  sites. Le temps est gradué avec la fréquence d'attaque des atomes premiers voisins de la lacune prise égale à [152] :

$$\nu = \sqrt{\frac{3}{5}} \nu_D \quad (4.2)$$

où la fréquence de Debye  $\nu_D$  est prise égale à  $10^{13} s^{-1}$ . Les coefficients d'auto-diffusion sont obtenus selon [151] :

$$D^\alpha = c_V f_V D_V^\alpha + c_{2V} f_{2V} D_{2V}^\alpha \quad (4.3)$$

où  $c_X$  et  $f_X$  indiquent la concentration et le facteur de corrélation du défaut. Nous avons pris une approximation pour les facteurs de corrélation qui n'ont *a priori* pas une grande importance pour cette étude :  $f_V = f_{2V} \approx 0,7$ . L'entropie de formation de la lacune  $S_f(V)$  qui intervient dans  $c_V$  est prise égale à  $1,5k_B$  d'après [111]. Nous avons fait l'hypothèse simplificatrice que  $S_f(2V) = S_f(V)$ .

### 4.2.5 Calcul de cols de migration

Les calculs de cols de migration, en potentiel empirique et en *ab initio*, ont été effectués avec la méthode de la relaxation sous contrainte ou « drag method » [153]. La contrainte consiste à maintenir fixe la coordonnée de réaction

$$\sigma = (\vec{R} - \vec{R}_{cm}).(\vec{F} - \vec{I}) \quad (4.4)$$

où  $\vec{R}$ ,  $\vec{R}_{cm}$ ,  $\vec{F}$  et  $\vec{I}$  sont des vecteurs à  $3N$  dimensions ( $N$  étant le nombre d'atomes) :  $\vec{R}$  représente les coordonnées du système,  $\vec{R}_{cm}$  celles du centre de masse et  $\vec{F} - \vec{I}$  représente l'hypervecteur joignant la position initiale du système à sa position finale. Cette contrainte implique que le système relaxe dans un hyperplan perpendiculaire au vecteur  $\vec{F} - \vec{I}$ .

## 4.3 Techniques de calcul et analyses

### 4.3.1 Constantes élastiques

Les matériaux de structure hexagonale compacte possèdent cinq constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$  et  $C_{44}$ . La sixième constante élastique  $C_{66}$  peut se déduire de l'équation :

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}). \quad (4.5)$$

Le tenseur  $C$  des constantes élastiques, les matrices de distorsions utilisées pour le calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  ainsi que le module de compression sont décrits dans l'Annexe B.

### 4.3.2 Energies de formation

Pour une supercellule de  $N$  atomes, les énergies de formation d'une lacune, d'une bilacune, d'un auto-interstitiel et d'un di-interstitiel sont respectivement définies de la manière suivante :

$$E_f^V = E^{N-1} - \frac{(N-1)}{N}E^N, \quad (4.6)$$

$$E_f^{2V} = E^{N-2} - \frac{(N-2)}{N}E^N, \quad (4.7)$$

$$E_f^{int} = E^{N+1} - \frac{(N+1)}{N}E^N, \quad (4.8)$$

$$E_f^{di-int} = E^{N+2} - \frac{(N+2)}{N}E^N \quad (4.9)$$

où  $E^{N\pm x}$  est l'énergie de la supercellule comprenant  $N \pm x$  atomes et  $E^N$  est l'énergie du cristal parfait de  $N$  atomes.

### 4.3.3 Volumes de formation et de relaxation

Pour une supercellule de  $N$  atomes, les volumes de formation d'une lacune, d'une bilacune, d'un auto-interstitiel et d'un di-interstitiel sont respectivement définis de la manière suivante :

$$V_f^V = (V^{N-1} - (N-1)V_{atom}), \quad (4.10)$$

$$V_f^{2V} = (V^{N-2} - (N-2)V_{atom}), \quad (4.11)$$

$$V_f^{int} = (V^{N+1} - (N+1)V_{atom}), \quad (4.12)$$

$$V_f^{di-int} = (V^{N+2} - (N+2)V_{atom}) \quad (4.13)$$

où  $V_{atom}$  est le volume atomique de l'élément étudié et  $V^{N\pm x}$  le volume d'une supercellule comprenant  $N \pm x$  atomes.

Un volume de relaxation pour une supercellule de  $N \pm x$  atomes est associé à chaque défaut par :

$$V_{relax} = V_f \pm xV_{atom}. \quad (4.14)$$

#### 4.3.4 Energies de liaison des amas de défauts

Les énergies de liaison d'une bilacune et d'un di-interstitiel, formé par les auto-interstitiels (1) et (2), sont respectivement définies par :

$$E_l^{2V} = 2E^{N-1} - E^N - E^{N-2}, \quad (4.15)$$

$$E_l^{di-int} = E_{(1)}^{N+1} + E_{(2)}^{N+1} - E^N - E^{N+2} \quad (4.16)$$

où  $E^{N\pm x}$  est l'énergie de la supercellule comprenant  $N \pm x$  atomes,  $E^N$  étant l'énergie du cristal parfait de  $N$  atomes. A l'aide des équations (4.6), (4.7) et (4.8), (4.9), il est aisé de montrer que les équations (4.15) et (4.16) sont équivalentes à :

$$E_l^{2V} = 2E_f^V - E_f^{2V}, \quad (4.17)$$

$$E_l^{di-int} = E_{f(1)}^{int} + E_{f(2)}^{int} - E_f^{di-int}. \quad (4.18)$$

L'interaction est attractive quand l'énergie de liaison est positive, elle est répulsive dans le cas contraire.

#### 4.3.5 Corrections de complétude de bases

Les énergies de formation des défauts se calculent à partir de l'énergie d'un cristal parfait et de l'énergie d'une supercellule avec défaut. Pour des calculs *ab initio* avec une base d'orbitales localisées, comme c'est le cas avec le code SIESTA, il est nécessaire d'avoir la même complétude de bases dans ces deux systèmes. Pour cette raison, l'approche des contreponds introduisant des « orbitales fantômes » [154] a été utilisée. Par exemple pour une lacune, le principe consiste à la remplacer après relaxation par un « atome fantôme » représenté exclusivement par ses orbitales électroniques, similaires à celles d'un autre atome<sup>2</sup>, afin d'obtenir l'énergie corrigée  $E_{corr}^{N-1}$ . L'énergie de formation de la lacune s'écrit alors :

$$E_f^V = E_{corr}^{N-1} - \frac{(N-1)}{N} E^N. \quad (4.19)$$

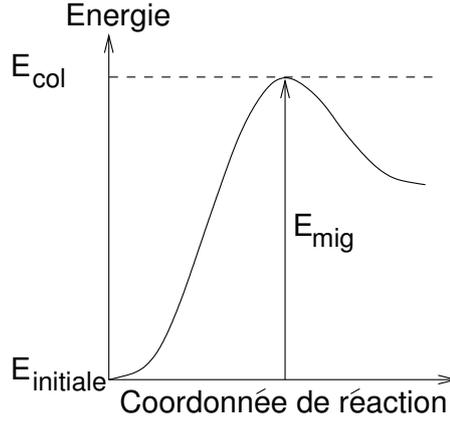
La méthode est identique pour la bilacune. Cette correction n'a pas été prise en compte pour les auto-interstitiels et les di-interstitiels où elle est moins importante.

<sup>2</sup>Pour plus de détails, voir plus loin : Annexe C.

### 4.3.6 Energies de migration

L'énergie de migration d'un défaut est égale à la différence entre l'énergie de la supercellule dans son état initial  $E_{initiale}$  et l'énergie de la supercellule au col de la migration  $E_{col}$  (voir Fig. 4.1) :

$$E_{mig} = E_{col} - E_{initiale}. \quad (4.20)$$



**Fig. 4.1 :** Représentation schématique d'un col de migration entre deux configurations différentes.

### 4.3.7 Densité d'états

La densité d'états électronique exacte  $n(E)$  d'un système par unité énergie  $E$  s'écrit :

$$n(E) = \frac{1}{N} \sum_{i,\vec{k}} \delta(E_{i,\vec{k}} - E) \quad (4.21)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes et  $E_{i,\vec{k}}$  l'énergie d'un électron  $i$ . De nombreux points  $k$  sont nécessaires dans les métaux afin d'obtenir une bonne description de la structure de bandes et de la surface de Fermi. Pour surmonter cette difficulté, la densité d'états exacte  $n(E)$  peut être remplacée par une fonction plus douce :

$$\tilde{n}(E) = \frac{1}{N} \sum_{i,\vec{k}} \frac{1}{\sigma} \tilde{\delta}\left(\frac{E_{i,\vec{k}} - E}{\sigma}\right) \quad (4.22)$$

où la fonction  $\tilde{\delta}$  est une approximation de la fonction  $\delta$  de Dirac et  $\sigma$  l'élargissement de cette fonction. Notre choix avec le code SIESTA pour cette fonction  $\tilde{\delta}$  s'est porté sur une fonction de Hermite-Gauss.

Les densités d'états locales représentent des densités d'états localisées sur un seul atome et les densités d'états projetées représentent des densités d'états projetées sur les

harmoniques sphériques de type  $s$ ,  $p$  et  $d$ .

La densité d'états électronique dans Zr hc est assez particulière puisque le niveau de Fermi se trouve dans un creux de la densité d'états du cristal parfait. Cela entraîne des variations assez brusques de  $n(E)$  autour du niveau de Fermi. Afin d'avoir une précision suffisante sur les résultats obtenus, il est nécessaire d'avoir un élargissement  $\sigma$  petit et de nombreux points  $k$ .

Nous nous sommes ainsi intéressés essentiellement à la relation entre les variations de l'énergie  $E$  et celles de  $n(E)$ , notamment en ce qui concerne les modifications de  $n(E)$  près du niveau de Fermi qui peuvent induire des variations significatives de  $E$ .

## 4.4 Conclusion

Les codes et les algorithmes de calcul utilisés dans le cadre de ce travail ont été présentés dans ce chapitre, ainsi que les méthodes de calcul permettant de caractériser les propriétés et les grandeurs observables de nos systèmes. Les calculs en potentiel empirique ont été effectués avec les codes PHONDY et NDM90, développés en partie au SRMP, avec des potentiels interatomiques de type EAM et RGL. Les calculs *ab initio* ont été effectués principalement avec le code SIESTA basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ayant la particularité d'utiliser une base d'orbitales localisées. Quelques calculs ont été effectués avec le code d'ondes planes PWSCF afin de nous assurer de la validité de certains résultats SIESTA. Enfin, des simulations Monte Carlo cinétique ont été effectuées afin d'étudier la migration des lacunes et des bilacunes dans Zr hc.

L'utilisation d'une base d'orbitales localisées dans SIESTA implique la nécessité de la développer et de l'optimiser pour chaque métal. Il en est de même pour les pseudopotentiels. Il est aussi nécessaire d'optimiser le nombre de points  $k$  en fonction de la géométrie de la supercellule et du métal. Tous ces résultats sont présentés en détail au chapitre suivant, ce qui nous permettra de mettre en œuvre des calculs *ab initio* DFT avec le code SIESTA dans le titane, le zirconium et le hafnium.



# Chapitre 5

## Mise en œuvre de calculs *ab initio* DFT avec le code SIESTA dans Ti, Zr et Hf

### 5.1 Introduction

Afin d'étudier les défauts ponctuels dans Zr hc par des simulations *ab initio* DFT, il a fallu tout d'abord choisir le code de calcul le plus adapté. Notre choix s'est porté sur le code SIESTA qui possède une base d'orbitales localisées. Cela permet d'effectuer en principe des calculs plus rapidement et avec davantage d'atomes que les codes d'ondes planes utilisés pour les études précédentes sur Zr hc car la base de fonctions est plus réduite avec SIESTA. Cependant, il est nécessaire de la développer, de l'optimiser et de la valider pour chaque métal étudié afin d'avoir notamment une bonne précision sur les énergies. Il en est de même pour le pseudopotentiel. Le développement et l'optimisation des bases et des pseudopotentiels sont traités dans l'Annexe C. Dans ce chapitre, les propriétés de volume de Zr calculées avec SIESTA sont présentées et comparées avec des résultats d'ondes planes afin de valider notre base et notre pseudopotentiel. Une démarche similaire est effectuée avec les énergies de formation des défauts ponctuels et les énergies de migration de la lacune. Ensuite, les différents paramètres de calcul sont optimisés afin d'assurer une précision suffisante sur les résultats obtenus tout en garantissant un temps de calcul optimal. Enfin, les résultats concernant la base et le pseudopotentiel de Ti et de Hf, ainsi que leurs propriétés de volume, sont exposés.

### 5.2 Bases et pseudopotentiels optimisés

Le développement et l'optimisation de la base et du pseudopotentiel, présentés dans l'Annexe C, pour Ti, Zr et Hf donnent les résultats suivants. Les pseudopotentiels sont à norme conservée de Troullier-Martins avec des configurations atomiques de valence  $4s^2 3p^6 3d^2$  pour Ti,  $5s^1 4p^6 4d^3$  pour Zr et  $6s^2 5d^2$  pour Hf. Les rayons de coupure sont respectivement (en Å) de 1,37, 0,76, 0,82 pour Ti, 1,26, 0,74, 0,69 pour Zr et 1,32, 0,82 pour Hf. Des corrections de cœur non linéaires ont été effectuées avec des rayons de

coupure (en Å) de 0,64 pour Ti, 0,65 pour Zr et 0,53 pour Hf. Les électrons de valence sont décrits par des combinaisons linéaires d'orbitales pseudo-atomiques numériques utilisant une base multiple- $\zeta$  de treize fonctions pour Ti et Zr et dix fonctions pour Hf. Pour Ti, la base consiste en deux fonctions localisées pour les états 4s (resp. 5s pour Zr et 6s pour Hf), trois pour les états 3p (resp. 4p pour Zr) et cinq pour les états 3d (resp. 4d pour Zr et 5d pour Hf). Par ailleurs, trois fonctions pour les états 4p sont incluses dans la base de Ti (resp. 5p pour Zr et 6p pour Hf) comme des orbitales polarisées afin d'augmenter leur flexibilité angulaire. Les rayons de coupure vont typiquement de 2,67 à 4,69 Å.

## 5.3 Validation d'une base et d'un pseudopotentiel de Zr pour le code SIESTA

### 5.3.1 Validation de la base et du pseudopotentiel

#### Paramètres de maille

Il a d'abord été nécessaire de déterminer les paramètres de maille pour les différentes phases cristallographiques de Zr avec les fonctionnelles LDA et GGA<sup>1</sup>. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 5.1. Les valeurs de  $a$  obtenues avec SIESTA sont en excellent accord avec celles de PW(1) et PW(2), SIESTA surestime légèrement la valeur de  $c/a$ . Par ailleurs, le désaccord entre les résultats SIESTA et ceux en ondes planes pour une fonctionnelle donnée est plus faible que celui entre LDA et GGA pour un code donné. En accord avec les travaux précédents, nous trouvons globalement que ce sont les résultats obtenus en GGA qui se rapprochent le plus de l'expérience [112, 114]<sup>2</sup>.

	LDA					GGA		
	Exp. [155]	SIESTA	PW(1) [114]	PW(2) [156]	FPLMTO [157]	SIESTA	PW(1) [114]	PW(2) [156]
$a$	3,23	3,16	3,15	3,16	3,19	3,24	3,23	3,23
$c/a$	1,593	1,624	1,615	1,614	1,585	1,613	1,600	1,604

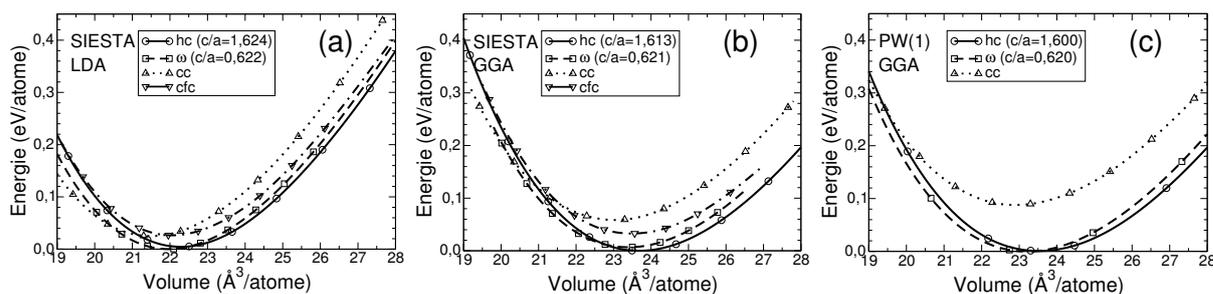
**Tab. 5.1 :** Paramètres de maille  $a$  (en Å) et  $c/a$  dans Zr hc. Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K.

La Fig. 5.1 illustre la variation de l'énergie du système en fonction du volume atomique

<sup>1</sup>La méthode est la suivante pour les phases  $\alpha$  et  $\omega$ . A  $c/a$  fixé, une série de calculs est effectuée sur la maille élémentaire du cristal en faisant varier  $a$ . Cela permet d'obtenir un ensemble discret d'énergie  $E$  du système. A l'aide d'un programme d'interpolation, la valeur précise de  $a$  pour laquelle  $E$  est minimale, ainsi que cette énergie  $E_m$ , sont déterminées. Cette procédure est effectuée pour différentes valeurs de  $c/a$ . Au final nous avons un ensemble de valeur  $E_m$ . La plus petite de ces valeurs est celle qui est obtenue avec les paramètres  $a$  et  $c/a$  optimisés. Pour la phase cc, il suffit de considérer que  $c/a=1$ .

<sup>2</sup>Des calculs ont été réalisés en GGA avec SIESTA et des paramètres de maille issus de l'expérience. Les constantes élastiques ainsi obtenues sont plus éloignées des valeurs d'ondes planes et expérimentales. Les énergies de formation des défauts ponctuels augmentent jusqu'à 0,25 eV et la stabilité relative des auto-interstitiels est approximativement la même.

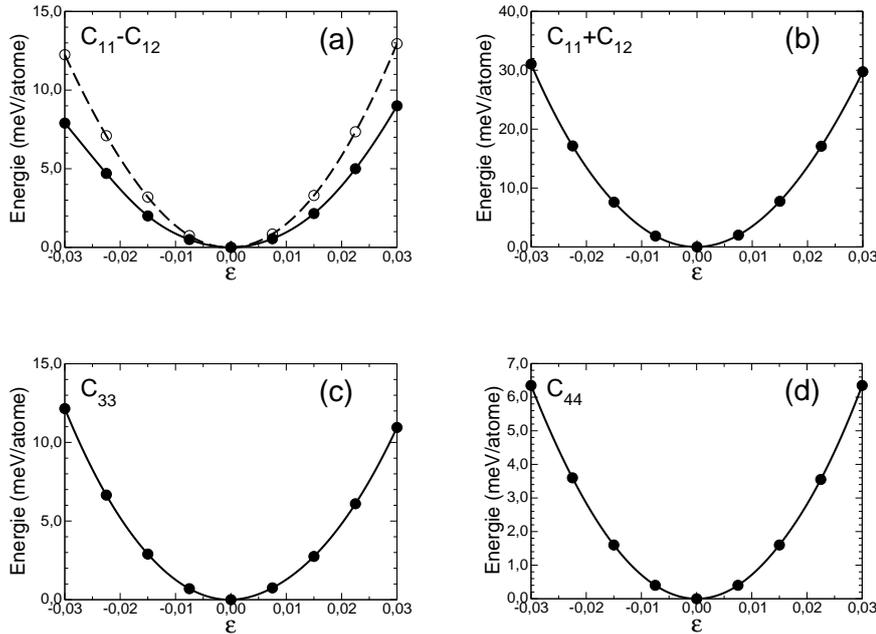
pour les différentes phases de Zr. En accord avec les études *ab initio* précédentes, nous trouvons que la phase  $\omega$  est la plus stable en LDA contrairement aux expériences [7], la phase hc est légèrement plus stable en GGA. La stabilité relative des différentes phases de Zr avec SIESTA est en bon accord avec celle obtenue avec les calculs en ondes planes PW(1). A noter que l'écart d'énergie entre les phases hc et cc en GGA avec PW(1) (0,09 eV/atome) est plus important que celui observé avec le code VASP en GGA utilisant un pseudopotentiel basé sur une configuration électronique  $4p^64d^15s^3$  (0,07 eV/atome) [158], celui-ci étant proche de l'écart obtenu avec SIESTA (0,06 eV/atome).



**Fig. 5.1** : Courbes énergie-volume dans Zr. Comparaison entre des résultats issus de SIESTA (a) en LDA et (b) en GGA, et (c) un résultat d'ondes planes PW(1) en GGA pris comme référence. Pour les phases hc et  $\omega$ , les résultats reportés sont ceux obtenus avec une valeur de c/a optimisée.

### Constantes élastiques dans Zr hc

La Fig. 5.2 représente la variation de l'énergie du système en fonction du paramètre de distorsion du réseau  $\epsilon$  pour plusieurs contraintes. Pour obtenir ces constantes élastiques, le système a subi huit déformations entre -3 et +3 % ( $\epsilon = \pm 0,03$ ) avec des matrices de distorsion différentes (voir Annexe B). L'énergie étant une fonction de  $\epsilon^2$ , la courbe de  $E = f(\epsilon)$  doit avoir une allure parabolique, ce que nous retrouvons bien sur la Fig. 5.2. Les valeurs obtenues pour les constantes élastiques sont reportées dans le tableau 5.2. Les fortes relaxations des positions atomiques entraînent des diminutions importantes des constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{66}$ . Les valeurs non relaxées de ces constantes élastiques sont relativement proches entre les résultats SIESTA, PW(1) et FPLMTO, notamment en GGA. D'une manière générale nos résultats SIESTA sont relativement proches des autres résultats obtenus en *ab initio* pour une fonctionnelle donnée. Comme pour les paramètres de maille, cette différence est même plus faible que celle entre des résultats issus d'un même code avec des fonctionnelles différentes. Par rapport aux autres codes *ab initio*, SIESTA tend à surestimer le module de compression  $B$  et  $C_{33}$  et à sous-estimer les constantes élastiques de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Il y a assez peu de différences sur les valeurs de  $C_{11}$ . Les désaccords entre les résultats SIESTA et ondes planes sont plus marqués en LDA qu'en GGA. Les résultats en GGA sont les plus proches de ceux obtenus par l'expérience et les constantes élastiques de cisaillement  $C_{44}$  et  $C_{66}$  en sont les plus éloignées.



**Fig. 5.2 :** Variation de l'énergie du système en fonction du paramètre de distorsion du réseau  $\epsilon$  pour une déformation de type  $C_{11}-C_{12}$  (a),  $C_{11}+C_{12}$  (b),  $C_{33}$  (c) et  $C_{44}$  (d). La courbe en tirets en (a) représente des résultats obtenus sans relaxation du système.

	LDA					GGA		
	Exp. [155]	SIESTA	PW(1) [114]	PW(2) [156]	FPLMTO [157]	SIESTA	PW(1) [114]	PW(2) [156]
$B$	97	114	105	105	103	101	94	92
$C_{11}$	155	141(172)	135(160)	145	(155)	147(164)	146(163)	142
$C_{33}$	173	197	181	177	182	166	156	164
$C_{44}$	36	16	21	22	25	24	28	29
$C_{66}$	44	15(46)	24(49)	36	(45)	32(50)	42(49)	39

**Tab. 5.2 :** Constantes élastiques dans Zr hc (en GPa). Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K. Les valeurs FPLMTO et celles entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système.

## Lacune et auto-interstitiels dans Zr hc

Des calculs préliminaires ont été effectués sur la lacune et les auto-interstitiels afin de valider notre base et notre pseudopotentiel pour SIESTA. Ces validations ont porté sur l'énergie de formation et de migration de la lacune à 37 atomes et sur l'énergie de formation des auto-interstitiels à 37 et 97 atomes. Les résultats sont reportés dans l'Annexe D.

## 5.4 Optimisation des calculs

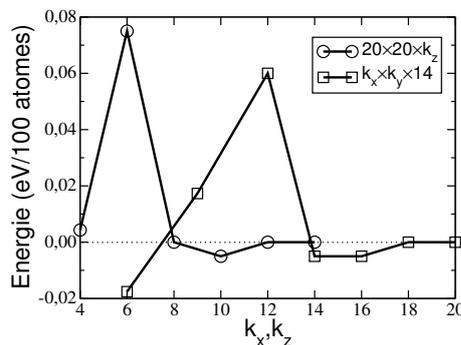
### 5.4.1 Choix de la fonctionnelle LDA ou GGA

Avant d'effectuer des calculs DFT sur les défauts ponctuels, il faut choisir la fonctionnelle d'échange et de corrélation, basée sur la LDA ou la GGA, qui soit la mieux adaptée. Les résultats précédents montrent que la LDA ne donne pas la bonne stabilité des phases de Zr contrairement à la GGA. D'une manière générale la GGA donne des résultats en meilleur accord avec les expériences pour les propriétés de volume (paramètres de maille et constantes élastiques). A noter que la LDA est en principe meilleure que la GGA pour évaluer l'énergie de formation de la lacune [159].

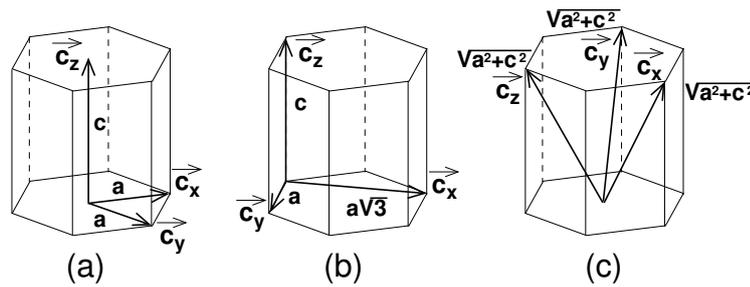
### 5.4.2 Optimisation de la densité de points $k$

La convergence de l'énergie en fonction du nombre de points  $k$  dans chaque direction cristallographique a été étudiée. La Fig. 5.3 représente l'optimisation de ces points  $k$  pour Zr hc avec une maille primitive hexagonale (voir Fig. 5.4). Elle montre que 8 et 14 points  $k$  sont suffisants respectivement pour les directions  $c$  et  $a$ . Dans ce dernier cas, l'écart d'énergie avec un nombre de points  $k$  maximal est de seulement 0,005 eV/100 atomes (taille typique des supercellules avec un défaut), ce qui est très faible par rapport à la précision que nous recherchons sur les énergies de formation des défauts. Une grille de points  $k$  de taille  $14 \times 14 \times 8$  pour deux atomes est ainsi nettement suffisante pour effectuer nos calculs dans Zr hc avec une maille primitive hexagonale.

Le même test de convergence a été effectué pour Zr hc avec des mailles primitives orthorhombique et rhomboédrique qui nous seront utiles pour le chapitre 7 (voir Fig. 5.4). Les grilles de points  $k$  optimisées que nous allons utiliser sont alors respectivement des grilles de taille  $10 \times 14 \times 8$  et  $10 \times 10 \times 10$  pour quatre et six atomes.



**Fig. 5.3** : Optimisation du nombre de points  $k$  pour une supercellule de Zr hc construite avec une maille primitive hexagonale et un élargissement de Hermite-Gauss de 0,3 eV.

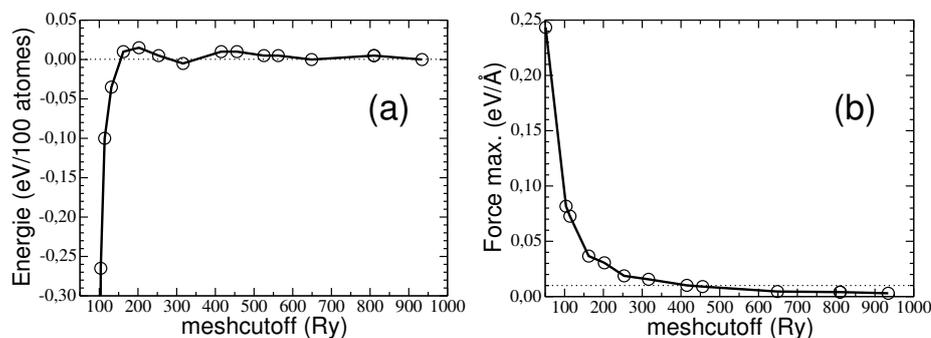


**Fig. 5.4 :** Mailles primitives (a) hexagonale, (b) orthorhombique et (c) rhomboédrique avec respectivement 2, 4 et 6 atomes par maille. La longueur des vecteurs est indiquée sur la figure.

### 5.4.3 Optimisation du maillage de la grille dans l'espace réel

Dans le code SIESTA, le meshcutoff est un paramètre exprimé en unité d'énergie qui définit le pas de la grille dans l'espace réel comme cela se fait dans les codes d'ondes planes avec l'énergie de coupure de la grille. Plus le meshcutoff est grand, plus le maillage de la grille est resserré, le temps de calcul augmentant conjointement avec le meshcutoff. Ce paramètre est optimisé sur deux critères. D'une part, l'énergie du système ne doit pas être trop éloignée de sa valeur convergée en fonction du meshcutoff. D'autre part, les forces sur les atomes dans le cristal parfait doivent être suffisamment faibles.

La Fig. 5.5 représente nos résultats d'optimisation du meshcutoff pour Zr hc en GGA. Les calculs ont été effectués sur une cellule de 2 atomes avec optimisation des paramètres de maille. La Fig. 5.5(a) représente la variation de l'énergie minimale, ramenée pour 100



**Fig. 5.5 :** Optimisation du meshcutoff pour Zr hc en GGA (a) : variation de l'énergie en fonction du meshcutoff et (b) : variation de la force maximale sur les atomes du cristal parfait en fonction du meshcutoff.

atomes, en fonction du meshcutoff. L'énergie obtenue à 900 Ry, nettement convergée en fonction du meshcutoff, est prise comme référence. Un meshcutoff de 170 Ry permet d'obtenir une différence d'énergie de 0,01 eV/100 atomes et un meshcutoff au moins égal à 500 Ry fait passer cette différence à 0,005 eV/100 atomes. La Fig. 5.5(b) représente la variation de la force maximale sur les atomes en fonction du meshcutoff. La force maximale

que nous avons choisie de tolérer pour les calculs avec défauts va de 0,02 à 0,04 eV/Å. S'agissant ici d'un cristal parfait, cette force doit être au moins inférieure à 0,01 eV/Å (droite en pointillés sur la figure), ce qui est le cas si le meshcutoff est supérieur à 450 Ry. Ainsi, pour toutes ces raisons nous avons choisi d'effectuer nos calculs avec un meshcutoff de 500 Ry.

## 5.5 Bilan des approximations sur l'énergie

Notre base et notre pseudopotentiel de Zr donnent des résultats en bon accord avec ceux obtenus en ondes planes. Les différences d'énergie sur la formation et la migration de la lacune sont négligeables (voir Annexe D). La stabilité relative des auto-interstitiels est similaire entre des résultats SIESTA et ceux obtenus en ondes planes mais leur énergie de formation est surestimée avec SIESTA. Cette surestimation va de 0,16 à 0,36 eV à 97 atomes. Il faut ainsi tenir compte de cette surestimation lors de l'évaluation des énergies de formation des auto-interstitiels (chapitre 7). Finalement, nos choix de densité de points  $k$  et de maillage de la grille de l'espace réel (meshcutoff) nous assurent une bonne convergence de l'énergie<sup>3</sup>.

## 5.6 Résultats pour Ti et Hf

### 5.6.1 Généralités

La même étude de validation et d'optimisation de la base et du pseudopotentiel a été effectuée pour Ti et Hf. Nous avons ainsi choisi de travailler avec la fonctionnelle GGA et avec une grille de points  $k$  et un meshcutoff identiques aux valeurs retenues pour Zr. Les propriétés de volume de Ti et Hf sont présentées dans le paragraphe suivant, les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels seront directement traitées dans les chapitres 6 et 7.

### 5.6.2 Propriétés de volume

Les propriétés de volume de Ti et Hf sont reportées dans le tableau 5.3. Des résultats en ondes planes sont disponibles pour Ti. Les propriétés de volume obtenues avec SIESTA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et *ab initio*. Les paramètres de maille sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux, il en est de même pour le module de compression  $B$ . D'une manière générale SIESTA tend à sous-estimer les constantes élastiques, les désaccords les plus marqués se retrouvant sur la valeur de  $C_{44}$ .

---

<sup>3</sup>Typiquement, la densité de points  $k$  sous-estime l'énergie de 0,005 eV/100 atomes et le meshcutoff surestime l'énergie de 0,005 eV/100 atomes.

	Ti			Hf	
	Exp. [155]	SIESTA	PW(2) [6]	Exp. [155]	SIESTA
$a$	2,95	2,99	2.93	3,19	3,20
$c/a$	1,587	1,588	1,581	1,581	1,589
$B$	110	107	115	111	117
$C_{11}$	176	162(188)	181	190	182(206)
$C_{33}$	191	175	191	204	208
$C_{44}$	51	33	44	60	40
$C_{66}$	45	34(59)	49	58	44(67)

**Tab. 5.3 :** Propriétés de volume dans Ti et Hf hc : paramètres de mailles  $a$  (en Å) et  $c/a$  et constantes élastiques (en GPa). Les valeurs expérimentales ont été obtenues à 4K. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système.

## 5.7 Résumé

Afin d'effectuer des calculs *ab initio* DFT de défauts dans Zr hc, ainsi que dans Ti et Hf, notre choix s'est porté sur le code SIESTA qui utilise une base d'orbitales localisées. Cela permet d'effectuer en principe des calculs plus rapidement et avec davantage d'atomes que les codes d'ondes planes. Il faut cependant développer, optimiser et valider cette base, ainsi que le pseudopotentiel, pour chaque métal étudié. Le développement et l'optimisation des bases et des pseudopotentiels pour SIESTA sont traités dans l'Annexe C. La validation de notre base et de notre pseudopotentiel pour Zr a été présentée dans ce chapitre. Elle s'est effectuée sur les propriétés de volume, les énergies de formation des défauts ponctuels et sur les énergies de migration de la lacune. Une démarche similaire a été effectuée pour Ti et Hf. Nous retrouvons globalement des résultats en bon accord avec ceux obtenus en ondes planes. L'optimisation de nos paramètres de calcul a aussi été effectuée dans ce chapitre.

Ainsi, cela nous permet de mettre en œuvre des calculs *ab initio* DFT avec le code SIESTA pour étudier la structure, la stabilité et la mobilité des défauts ponctuels, et de leurs petits amas, dans Ti, Zr et Hf hc. Nous allons d'abord nous intéresser aux défauts les plus simples : les défauts lacunaires. C'est l'objectif du prochain chapitre.

# Chapitre 6

## Formation et migration de la lacune et de la bilacune

### 6.1 Introduction

Le but de ce travail est de déterminer par des calculs de structure électronique DFT la structure, la stabilité et la mobilité des défauts ponctuels isolés, lacune ou auto-interstitiels, ou en petits amas dans le zirconium hexagonal compact. Ces résultats sur Zr hc sont comparés avec ceux que nous obtenons dans Ti et Hf hc. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au défaut le plus simple, la lacune, ainsi qu'à la bilacune dans Ti, Zr et Hf hc. La formation, la migration et la diffusion de ces défauts sont étudiées avec des méthodes empiriques et *ab initio*. Les résultats *ab initio* sont ensuite utilisés comme données d'entrée dans des simulations en Monte Carlo cinétique, ce qui permet d'étudier l'auto-diffusion dans Zr hc ainsi que les mécanismes de diffusion lacunaire et bilacunaire en fonction de la température.

### 6.2 La lacune

#### 6.2.1 Formation de la lacune

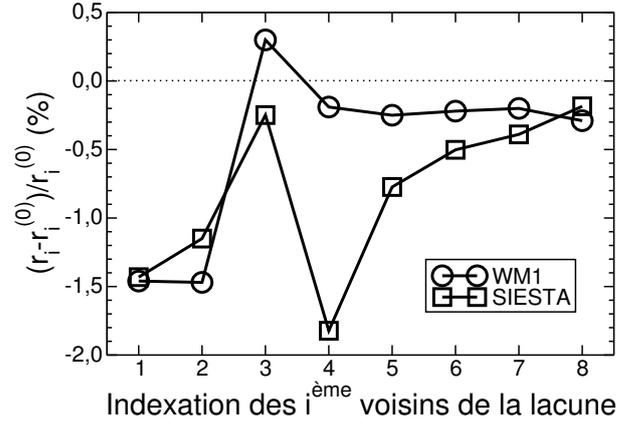
Les motifs de relaxation des atomes autour d'une lacune dans Zr hc avec SIESTA et le potentiel empirique WM1 sont représentés sur la Fig. 6.1. Les résultats obtenus avec WM1 indiquent une relaxation faible et anisotrope. Cette relaxation est plus importante pour les deux couches de premiers voisins de la lacune. Avec SIESTA, cette relaxation est aussi relativement faible et anisotrope mais les six premiers voisins de la lacune, situés dans les plans basaux au-dessus et en-dessous de celle-ci, relaxent davantage que les six atomes seconds voisins situés dans le même plan basal, à une distance  $a$ . Les relaxations les plus importantes sont obtenues pour les deux atomes alignés sur l'axe  $c$  avec la lacune, à une distance  $c$  de celle-ci<sup>1</sup>.

D'une manière générale, la relaxation des atomes n'est pas monotone avec la distance

---

<sup>1</sup>A noter que pour une supercellule de taille  $\{3 \times 3 \times 2\}$  (37 atomes) il ne peut pas y avoir une telle relaxation pour des raisons de symétrie.

qui les sépare de la lacune. Les différences entre les résultats SIESTA et WM1 pourraient être dues en partie à la petite taille de la supercellule utilisée avec SIESTA (95 atomes) par rapport à celle utilisée avec WM1 (20159 atomes). L'anisotropie du champ de déformation de la lacune a déjà été remarquée dans des expériences de diffusion diffuse de type Huang [84] et par des calculs *ab initio* en ondes planes [36].



**Fig. 6.1** : Déplacement des atomes autour d'une lacune à pression constante dans Zr hc avec le potentiel empirique WM1 ( $N=20159$  atomes) et avec le code SIESTA ( $N=95$  atomes);  $r_i$  est la distance entre la lacune et son atome  $i^{\text{ème}}$  voisin,  $r_i^{(0)}$  est la distance interatomique dans le cristal parfait pour deux atomes situés en position  $i^{\text{ème}}$  voisin. Le point à  $i=4$  correspond aux atomes alignés sur l'axe  $c$  avec la lacune, à une distance  $c$  de celle-ci. Les valeurs négatives de  $(r_i - r_i^{(0)})/r_i^{(0)}$  indiquent que les atomes se rapprochent de la lacune.

La relaxation du système étant relativement faible après l'insertion d'une lacune, les calculs *ab initio* dans Zr hc portant sur ce défaut ne sont généralement effectués que sur 35 atomes. Afin de nous assurer de la prédictivité de nos résultats *ab initio* sur la lacune, nous avons étudié leur convergence en fonction de la taille de la supercellule. Pour cela, nous avons réalisé des calculs avec des supercellules contenant 35, 95 et 149 atomes.

Les valeurs des énergies de formation de la lacune sont reportées dans le tableau 6.1. Les énergies obtenues en LDA sont légèrement plus grandes que celles obtenues en GGA, ce qui est assez habituel dans les métaux [159,160]. Les diminutions d'énergie de formation dues à la relaxation du système sont relativement faibles pour Ti, Zr et Hf car elles ne dépassent pas 0,1 eV. Les résultats SIESTA sont en très bon accord avec les résultats d'ondes planes et FPLMTO. A noter que nos résultats sur Hf sont moins robustes que ceux obtenus pour Ti et Zr en raison d'une correction de complétude de base plus importante<sup>2</sup> (environ 0,2 eV).

Les calculs effectués avec SIESTA à 35, 95 et 149 atomes montrent que l'énergie de formation varie peu avec la taille de la supercellule. La convergence de l'énergie de formation

<sup>2</sup>pour plus de détails à ce sujet, voir l'Annexe C.1

en fonction de la taille de la supercellule est plus rapide à pression constante qu'à volume constant. Ainsi, les calculs SIESTA à pression constante confirment la valeur convergée des énergies de formation de la lacune. Ces énergies sont respectivement de 2,08, 2,14 et 2,15 eV pour Ti, Zr et Hf hc en GGA. Cette énergie est de 2,21 eV en LDA dans Zr hc.

Des mesures de spectroscopie par annihilation de positron permettent d'obtenir une valeur minimale de l'énergie de formation de la lacune qui serait de 1,5 eV dans Zr hc [74], ce qui est en bon accord avec l'ensemble des résultats *ab initio*. Des expériences similaires dans Hf hc permettent d'obtenir une valeur approximative de l'énergie de formation de la lacune de  $2,45 \pm 0,2$  eV [161], ce qui est en assez bon accord avec notre résultat SIESTA.

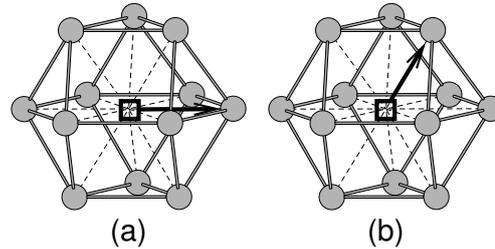
			$V_f^V$	$E_{m\perp}^V$	$E_{m\parallel}^V$	$\Delta E_m$	$E_f^V$	$E_a^V$
Ti	Expt. [162]							3,14
	GGA	SIESTA(N=35)	0,58	0,43	0,57	0,14	2,13	2,63
		SIESTA(N=95)		0,51	0,56	0,05	2,11(2,09)	2,65
		SIESTA(N=149)		0,51	0,56	0,05	2,09(2,08)	2,63
	LDA	FPLMTO [113]	0,60				2,14	
Zr	Expt. [51, 60]			0,58±0,04				3,17
	Expt. [72, 74, 81, 82]			0,65±0,05			≥1,5	3,0±0,4
	Expt. [81]							3,2±0,4
	GGA	SIESTA(N=35)	0,61	0,51	0,67	0,16	2,17(2,14)	2,76
		SIESTA(N=95)		0,54	0,65	0,11	2,15(2,14)	2,75
		SIESTA(N=149)		0,55	0,66	0,11	2,14(2,14)	2,75
		PW(1)		0,47	0,75	0,28	2,14	2,75
		PW(1)-TM		0,51	0,67	0,16	2,19	2,78
		PW(2) [36]	0,55	0,39	0,57	0,18	1,9	2,50
	LDA	SIESTA(N=35)	0,64	0,39	0,59	0,20	2,29(2,22)	2,78
		SIESTA(N=95)		0,42	0,55	0,13	2,21(2,21)	2,70
PW(1)			0,36	0,58	0,22	2,21	2,68	
FPLMTO [113]		0,57				2,07		
Hf	Expt. [53, 161]						2,45±0,2	3,35
	GGA	SIESTA(N=35)	0,70	0,79	0,91	0,12	2,22	3,07
		SIESTA(N=95)		0,81	0,85	0,04	2,18(2,18)	3,01
		SIESTA(N=149)		0,80	0,86	0,06	2,16(2,15)	2,99
	LDA	FPLMTO [113]	0,65				2,37	

**Tab. 6.1 :** Volumes de formation (en unité de volume atomique) et énergies de migration, de formation et d'activation pour l'auto-diffusion de la lacune (en eV) dans Ti, Zr et Hf hc ;  $E_{m\perp}^V$  désigne l'énergie de migration basale (perpendiculaire à l'axe  $c$ ),  $E_{m\parallel}^V$  l'énergie de migration non-basale et  $\Delta E_m = E_{m\parallel}^V - E_{m\perp}^V$ . Lorsque le nombre d'atomes  $N$  n'est pas précisé,  $N=35$  atomes. Les calculs SIESTA ont été effectués à volume constant excepté pour les résultats entre parenthèses obtenus à pression constante. PW(1) et PW(1)-TM représentent des résultats obtenus avec PWSCF et avec deux pseudopotentiels différents, PW(2) représente des résultats issus de VASP [36]. Les résultats FPLMTO correspondent à des valeurs non relaxées [113].

Les valeurs des volumes de formation sont reportées dans le tableau 6.1. A 35 atomes, les volumes de formation obtenus avec SIESTA valent respectivement 0,58, 0,61 et 0,70 volume atomique pour Ti, Zr et Hf hc. Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats *ab initio* précédents. L'écart avec les résultats FPLMTO et PW(2) est acceptable et reste inférieur à 0,1 volume atomique. Le volume de formation *ab initio* dans Zr hc à 35 atomes est plus petit que celui déduit des expériences de diffusion diffuse de type Huang qui est de 0,95 volume atomique [84, 87].

## 6.2.2 Migration de la lacune

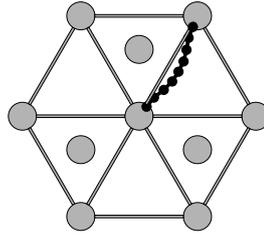
Deux chemins de migration sont envisageables pour une lacune dans une structure hexagonale compacte : un chemin basal et un chemin non basal. La migration basale se fait dans la direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  du cristal et la migration non basale selon la direction  $\langle 20\bar{2}3 \rangle$  : voir Fig. 6.2. Contrairement au chemin de migration non basal, le chemin de migration basal de la lacune n'est pas rectiligne comme la Fig. 6.2(a) pourrait le suggérer, voir Fig. 6.3. Ce chemin a déjà été identifié en *ab initio* [36] : l'interaction répulsive des deux atomes voisins de l'atome qui migre, au-dessus et en-dessous du plan de base, entraîne une légère déviation de la trajectoire de l'atome dans le plan de base.



**Fig. 6.2 :** Deux chemins de migration de la lacune sont possibles dans une structure hc : (a) chemin basal et (b) chemin non basal.

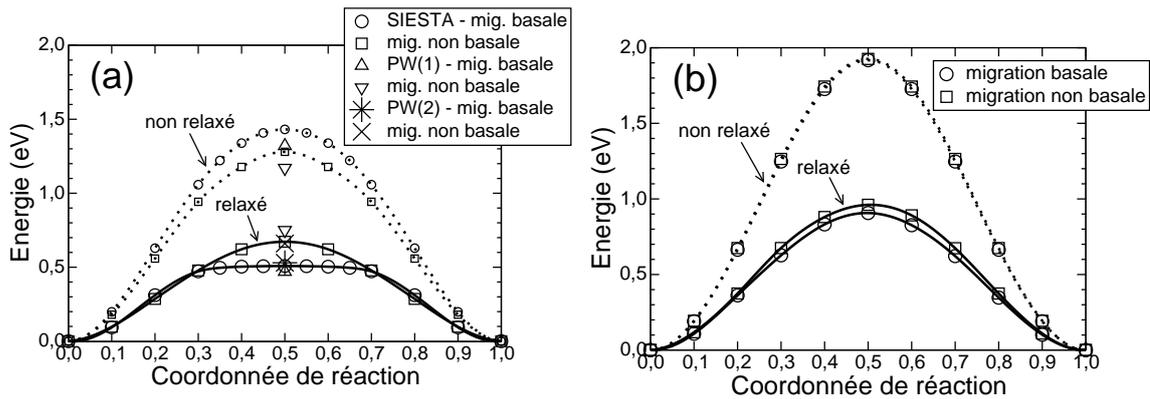
Les cols de migration de la lacune dans Zr hc obtenus à partir de calculs *ab initio* SIESTA, PW(1) et PW(2) à 35 atomes sont reportés sur la Fig. 6.4(a). Les diminutions d'énergie dues à la relaxation du système sont très importantes comparées à celles observées dans les structure cubiques centrées et elles le sont tout particulièrement au col de la migration basale de la lacune. Avant la relaxation du système, l'énergie de migration basale est la plus importante. Ce n'est plus le cas après relaxation. Ce phénomène se retrouve aussi avec SIESTA à 95 atomes.

Nos résultats SIESTA sont en bon accord avec les résultats obtenus en ondes planes. Le col de la migration basale est particulièrement plat avec SIESTA à 35 atomes, ce qui n'est pas systématiquement le cas avec les codes d'ondes planes, notamment PW(1), où ce col peut présenter une légère double bosse. Les énergies de migration obtenues avec SIESTA sont de 0,51 eV dans le cas basal et de 0,67 eV dans le cas non basal à 35 atomes, ce qui est en excellent accord avec les résultats PW(2) précédents [36]. Cela suggère une



**Fig. 6.3 :** Représentation schématique du chemin de migration basal de la lacune obtenu avec SIESTA dans Zr hc à 35 atomes (projection dans le plan de base). Les points noirs représentent les positions intermédiaires de l'atome qui migre. Les atomes gris à l'intérieur de l'hexagone sont décalés de  $c/2$  selon l'axe  $c$  par rapport aux autres atomes.

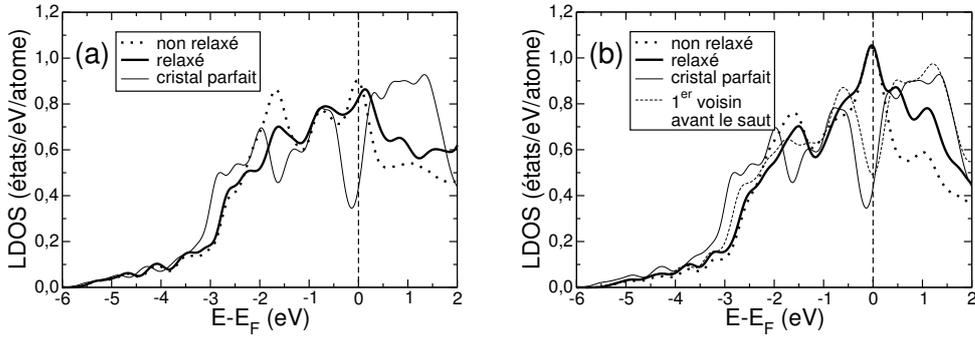
anisotropie de migration de la lacune significative, celle-ci migrant plus rapidement dans le plan basal. Comme nous le verrons par la suite, ces valeurs sont légèrement modifiées lorsque la taille de la supercellule augmente.



**Fig. 6.4 :** Barrières d'énergie pour la migration de la lacune dans Zr hc (a) : issues de calculs *ab initio* à 35 atomes et (b) : avec le potentiel empirique WM1 (b). Les courbes en pointillés représentent les résultats obtenus sans relaxation du système.

Avec le potentiel empirique WM1, Fig. 6.4(b), les énergies de migration basale et non basale sont très proches, respectivement 0,91 et 0,96 eV. Elles ne reproduisent donc pas l'anisotropie de diffusion de la lacune mise en évidence par les calculs *ab initio* à 35 atomes. L'origine de cette différence de comportement peut être attribuée à la forte relaxation du système. Ces relaxations aux cols de migration de la lacune ne sont pas spécifiques aux résultats *ab initio*. Cependant en potentiel empirique la relaxation est quasiment identique pour les deux types de migration alors qu'en *ab initio* la relaxation au col de la migration basale est plus importante. Cela suggère que cette différence d'amplitude de relaxation est due à des effets électroniques.

Pour cette raison nous nous sommes intéressés aux densités d'états locales lors de la migration de la lacune, voir Fig. 6.5. Pour un atome du cristal parfait, le niveau de Fermi se trouve dans le creux de la densité d'états locale. Les densités d'états locales, calculées sur l'atome qui migre, montrent que pour la migration basale et la migration non basale un pic prononcé apparaît au niveau de Fermi. Il n'est donc pas étonnant qu'un potentiel empirique ne soit pas capable de rendre compte des effets sur l'énergie de ces fortes variations de la densité d'états au niveau de Fermi  $n(E_f)$ . Nous remarquons que  $n(E_f)$  est particulièrement élevée pour la migration non basale, ce qui induit une énergie de bande défavorable.



**Fig. 6.5 :** Densités d'états locales sur l'atome qui migre dans Zr hc avec SIESTA à 35 atomes (a) lors de la migration basale de la lacune et (b) lors de la migration non basale de la lacune. Les densités d'états locales sur le premier voisin de la lacune avant le saut et après relaxation du système sont reportées sur le graphique (b).

Nous allons maintenant nous intéresser de manière plus quantitative aux énergies de migration de la lacune obtenues dans Ti, Zr et Hf hc : voir tableau 6.1. Les calculs ont tous été effectués à 35 atomes, excepté pour SIESTA où des calculs à 95 et 149 atomes ont été réalisés.

Dans Zr hc, les énergies de migration obtenues en *ab initio* sont relativement différentes selon le code utilisé, la fonctionnelle ou la taille de la supercellule : l'énergie de migration basale  $E_{m\perp}^V$  va de 0,36 à 0,55 eV et l'énergie de migration non basale  $E_{m\parallel}^V$  va de 0,55 à 0,75 eV. Dans tous les cas, il y a une anisotropie de migration mise en évidence avec une lacune qui migre plus rapidement dans le plan basal. Les résultats obtenus avec PW(1) et PW(1)-TM montrent qu'il y a une influence du pseudopotentiel sur la valeur des énergies. Le choix de la fonctionnelle, LDA ou GGA, a aussi un effet sur les énergies. Les énergies de migration sont plus petites en LDA et l'anisotropie de migration vaut environ 0,21 eV à 35 atomes. Excepté pour PW(1), l'anisotropie de migration en GGA vaut environ 0,17 eV à 35 atomes.

La taille de la supercellule influence l'anisotropie de migration, elle est de 0,16 eV à 35 atomes et de 0,11 eV à 95 et 149 atomes dans Zr hc avec SIESTA en GGA. L'influence de la taille de la supercellule sur l'anisotropie de migration est aussi observée en LDA. Des calculs avec plus de 35 atomes sont donc nécessaires afin de pouvoir prédire correctement

la valeur de l'anisotropie de migration. D'autre part le col de la migration basale à 95 atomes présente une légère double bosse avec SIESTA, comme c'est le cas en ondes planes à 35 atomes.

L'énergie de migration moyenne dans Zr en GGA, obtenue à partir de  $E_{m\perp}^V$  et  $E_{m\parallel}^V$ , est similaire entre SIESTA, PW(1) et PW(1)-TM et vaut approximativement 0,6 eV. Cette valeur est en très bon accord avec les valeurs expérimentales. La migration d'un défaut au stade III des expériences de revenu de résistivité électrique a été observée avec une énergie de  $0,58\pm 0,04$  eV [60] et nos calculs confirment qu'il s'agirait bien de la lacune, en accord avec [64]. Des expériences de spectroscopie par annihilation de positron indiquent une énergie de migration de la lacune de  $0,65\pm 0,05$  eV [72], valeur confirmée par des mesures de vitesse de croissance de boucles en microscopie électronique à haute tension [82]. Les énergies de migration en LDA sont légèrement inférieures à ces valeurs, ce qui pourrait s'expliquer par le fait qu'elle ne reproduit pas correctement les propriétés de volume de Zr.

Comme pour Zr hc, la migration de la lacune est anisotrope dans Ti et Hf hc, elle est plus rapide dans le plan de base (voir tableau 6.1). Les cols de la migration basale dans Ti et Hf présentent une très légère double bosse, comme c'est le cas dans Zr. Comparées à celles de Zr, les énergies de migration de la lacune sont plus petites dans Ti et plus grandes dans Hf. La taille de la supercellule influence également l'anisotropie de migration dans Ti et Hf. Cette anisotropie va de 0,14 eV à 35 atomes à 0,05 eV à 95 et 149 atomes dans Ti, elle est de 0,12, 0,04 et 0,06 eV pour respectivement 35, 95 et 149 atomes dans Hf.

Dans tous les cas, quel que soit le code ou la fonctionnelle utilisée, la migration de la lacune est légèrement anisotrope dans Ti, Zr et Hf hc. Ce résultat paraît donc assez général et robuste. L'anisotropie est moins marquée dans Ti et Hf hc. La différence d'énergie  $\Delta E_m = E_{m\parallel}^V - E_{m\perp}^V$  est de typiquement 0,10 eV dans Zr et 0,05 eV dans Ti et Hf. Nos résultats *ab initio* sur la migration de la lacune sont en désaccord avec les données de potentiel empirique utilisées dans le modèle de croissance sous irradiation D.A.D. communément admis, considérant une migration isotrope de la lacune et anisotrope pour les auto-interstitiels. Nos résultats vont donc dans le mauvais sens par rapport à ce qui est supposé dans le modèle D.A.D. et ils pourraient remettre en question les résultats obtenus par ce modèle si les auto-interstitiels migrent de manière moins anisotrope que les lacunes en *ab initio*.

### 6.2.3 Auto-diffusion par mécanisme lacunaire

Les énergies d'activation pour l'auto-diffusion de la lacune sont reportées dans le tableau 6.1. Elles ont été calculées comme la somme de l'énergie de formation et la moyenne des énergies de migration basale et non basale. La taille de la supercellule n'influence pas notablement la valeur de ces énergies dans Ti et Zr. Ces résultats peuvent être comparés avec les valeurs obtenues à partir d'un ajustement d'Arrhenius sur les mesures expérimentales du coefficient d'auto-diffusion [51, 53, 162]. D'une manière générale, les énergies issues des calculs *ab initio* sont plus faibles que celles issues des expériences. Les énergies SIESTA, PW(1) et PW(1)-TM sont approximativement 0,4 eV plus basses que la valeur

expérimentale de 3,17 eV dans Zr. Cet écart est de 0,36 eV dans Hf. L'écart entre les valeurs *ab initio* et l'expérience est d'environ 15% dans Zr, ce qui est un peu plus grand que l'écart habituellement observé dans d'autres métaux de transition, tout en restant acceptable. A noter que cet écart est moins important que celui constaté avec PW(2). Des insuffisances du formalisme de la DFT en GGA, comme du pseudopotentiel, ne peuvent pas être exclues. Nous pouvons faire cependant plusieurs remarques concernant la valeur expérimentale de 3,17 eV pour Zr. D'une part, cette valeur a été obtenue à haute température, de 930 à 1100 K, alors que les calculs sont effectués à température nulle, et seulement trois températures ont été considérées pour tracer l'ajustement d'Arrhenius (voir Fig. 3.2). D'autre part, même si une attention particulière a été portée sur la pureté des échantillons (avec notamment moins de 1 ppm de fer), nous ne pouvons pas exclure un effet dû à des impuretés résiduelles.

Néanmoins les énergies d'activation *ab initio* SIESTA, PW(1) et PW(1)-TM dans Zr hc sont en assez bon accord avec celles issues de mesures de frottement interne à haute température qui sont de  $3,0 \pm 0,4$  eV et à  $3,2 \pm 0,4$  eV [81].

Le cas de Ti est assez particulier. La courbe d'Arrhenius a été réalisée avec une grande précision sur sept températures différentes et la différence d'énergie entre la valeur issue de l'expérience et celle calculée avec SIESTA est de 0,51 eV. Comme pour Zr nous ne pouvons pas exclure une insuffisance due aux calculs *ab initio* et un effet des conditions expérimentales (haute température, impuretés résiduelles des échantillons).

Afin de pouvoir mieux comparer les résultats d'auto-diffusion *ab initio* et expérimentaux dans Ti, Zr et Hf hc, il est intéressant de calculer analytiquement les coefficients de diffusion, basal et non basal, à partir des données *ab initio*.

## Calcul des coefficients de diffusion de la lacune

Les coefficients d'auto-diffusion de la lacune, basal et non basal, peuvent être calculés à partir des résultats *ab initio* :  $E_f^V$ ,  $E_{m\perp}^V$  et  $E_{m\parallel}^V$ . Notre démarche est similaire à celle qui a déjà été effectuée dans le tungstène et le tantale cubiques centrés [163, 164]. Le coefficient de diffusion de traceur  $D(T)$  pour un mécanisme monolacunaire avec des sauts vers les plus proches voisins dans le plan de base (notation :  $\perp$ ) et en dehors de ce plan (notation :  $\parallel$ ) est défini par

$$D(T) = \frac{1}{6} f \delta^2 C_{eq} (Z_{\perp} \nu_{\perp}(T) + Z_{\parallel} \nu_{\parallel}(T)) \quad (6.1)$$

où  $\delta$  est la longueur du saut, environ égale pour les deux types de sauts,  $Z_{\perp}$  et  $Z_{\parallel}$  sont les nombres de voisins considérés pour les sauts de lacune et  $\nu(T)$  est la fréquence de saut par atome, c'est à dire le nombre de sauts effectués par un atome vers la lacune par unité de temps. La théorie cinétique [165] et la théorie dynamique [39, 152] prévoient que  $\nu(T)$  suit une loi d'Arrhenius :

$$\nu_{\perp,\parallel}(T) = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{m\perp,\parallel}}{k_B T}\right) \quad (6.2)$$

où  $E_m$  est l'énergie de migration de la lacune.  $C_{eq}(T)$  est la concentration lacunaire à l'équilibre thermique dans un cristal qui s'écrit :

$$C_{eq}(T) = \exp\left(-\frac{G_f}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

où  $G_f = H_f - TS_f$  est l'énergie de Gibbs,  $H_f$  l'enthalpie de formation de la lacune égale à l'énergie de formation de la lacune  $E_f$  à pression nulle et  $S_f$  son entropie de formation à pression constante. Le facteur de corrélation  $f$  rend compte du fait que pour une marche aléatoire de la lacune, les sauts successifs des atomes sont corrélés. Il a été calculé dans la structure hc et vaut 0,781 pour la diffusion parallèle et perpendiculaire à l'axe  $c$  du cristal [166, 167]. Le coefficient de diffusion  $D(T)$  peut s'écrire :

$$D(T) = \frac{1}{6} f \delta^2 \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \nu_0 \left[ Z_{\perp} \exp\left(-\frac{E_{m\perp}}{k_B T}\right) + Z_{\parallel} \exp\left(-\frac{E_{m\parallel}}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right). \quad (6.4)$$

En faisant l'approximation que  $E_{m\perp} = E_{m\parallel} = E_m$ ,  $D(T)$  peut s'écrire

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (6.5)$$

avec

$$D_0 = \frac{1}{6} Z f \delta^2 \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \nu_0 \quad (6.6)$$

où  $Z = Z_{\perp} + Z_{\parallel} = 12$ ,  $E_m$  représente l'énergie moyenne de migration de la lacune et  $E_f$  son énergie de formation. Nous utilisons l'approximation de Flynn pour écrire  $\nu_0 = \sqrt{\frac{3}{5}} \nu_D$  où  $\nu_D$  est la fréquence de Debye prise égale à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  [39]. L'entropie de formation de la lacune  $S_f$  a été prise égale à  $1,5 k_B$ , valeur obtenue en potentiel empirique [111].

Cependant, il est important de remarquer qu'une migration non basale de la lacune contribue à la diffusion basale, voir Fig. 6.2. Cela doit être pris en compte dans l'expression du coefficient de diffusion basal qui s'écrit

$$D_{\perp}(T) = \frac{1}{4} f \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \nu_0 \left[ Z_{\perp} a^2 \exp\left(-\frac{E_{m\perp}}{k_B T}\right) + Z_{\parallel} \left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_{m\parallel}}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (6.7)$$

avec  $Z_{\perp} = 6$  sauts possibles dans le plan basal d'une distance  $a$  et  $Z_{\parallel} = 6$  sauts non basaux possibles avec une composante  $\frac{a}{\sqrt{3}}$  dans le plan de base. Le coefficient de diffusion non basal s'écrit

$$D_{\parallel}(T) = \frac{1}{2} f \exp\left(\frac{S_f}{k_B}\right) \nu_0 \left[ Z_{\parallel} \left(\frac{c}{2}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_{m\parallel}}{k_B T}\right) \right] \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right) \quad (6.8)$$

avec  $Z_{\parallel} = 6$  sauts possibles d'une distance  $\frac{c}{2}$ . Au final, le coefficient d'autodiffusion peut s'écrire sous la forme :

$$D(T) = \frac{1}{6} \left( 4D_{\perp}(T) + 2D_{\parallel}(T) \right). \quad (6.9)$$

		$D_0$	$RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$
Ti	Expt. [162]	$1,4.10^{-3}$	0,50
	Ce travail	$4,8.10^{-6}$	0,59
Zr	Expt. [51]	$9.10^{-5}$	$0,6\pm 0,2$
	Ce travail	$5,6.10^{-6}$	0,36
Hf	Expt. [53]	$5,4.10^{-6}$	0,65
	Ce travail	$5,5.10^{-6}$	0,61

**Tab. 6.2 :** Paramètres de l’auto-diffusion dans Ti, Zr et Hf hc : préfacteur  $D_0$  (en  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) et rapport d’anisotropie  $RA$  calculé à  $0,5T_f$  ( $T_f$  est la température de fusion, voir tableau 1.1) ; dans ce travail,  $D_0$  a été calculé à partir de l’équation (6.6) et  $RA$  a été calculé à partir des équations (6.7) et (6.8).

L’équation (6.6) nous permet d’obtenir une valeur approximative de  $D_0$  qui peut être comparée à celles obtenues dans les simulations de dynamique moléculaire en potentiel empirique ou par l’expérience. L’expression (6.9), associée à (6.7) et (6.8), est plus exacte que (6.5) et nous permet d’estimer assez précisément le coefficient de diffusion.

Les préfacteurs  $D_0$  et les rapports d’anisotropie  $RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$  pour Ti, Zr et Hf hc sont regroupés dans le tableau 6.2. L’accord sur  $D_0$  avec les valeurs expérimentales est assez satisfaisant pour Zr et excellent Hf. Le préfacteur  $D_0$  obtenu dans Zr hc avec ce travail ( $5,6.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est assez proche de la valeur obtenue par une simulation de dynamique moléculaire en potentiel empirique<sup>3</sup> ( $2,2.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ) [105].

L’écart constaté sur  $D_0$  avec les valeurs expérimentales pour Ti est relativement important, comme c’est le cas pour la valeur de l’énergie d’activation. Le préfacteur  $D_0$  obtenu à partir de l’ajustement d’Arrhenius sur les données expérimentales de Ti est trois ordres de grandeur plus grand que les évaluations standard de  $D_0$  pour un mécanisme lacunaire. Cela suggère que l’auto-diffusion dans Ti hc pourrait ne pas être contrôlée par un mécanisme lacunaire ou que ce mécanisme d’auto-diffusion lacunaire a des caractéristiques très inhabituelles. Les résultats obtenus aux chapitres 7 et 8 concernant les auto-interstitiels montrent qu’il n’est pas exclu que ces défauts soient responsables de l’auto-diffusion dans Ti hc. L’énergie de formation de l’auto-interstitiel le plus stable vaut environ 2,5 eV et nous pouvons considérer *a priori* que leurs énergies de migration sont voisines de celles obtenues dans Zr hc, *i.e.* environ 0,2-0,3 eV. Cela permet d’obtenir une énergie d’activation pour la diffusion des auto-interstitiels très proche de celle de la lacune qui est d’environ 2,6 eV avec SIESTA.

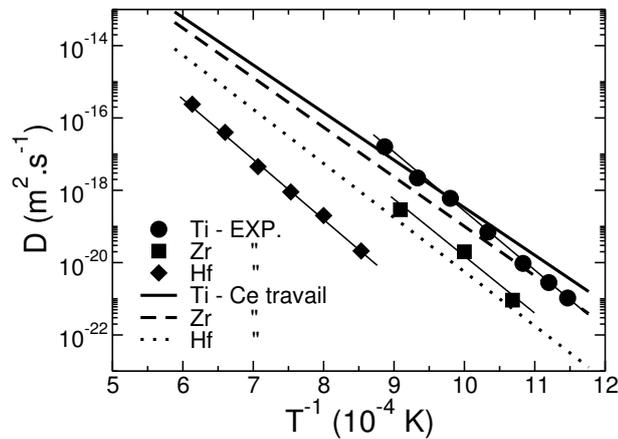
Les rapports d’anisotropie calculés et expérimentaux sont relativement proches pour Hf et Ti. Les résultats de dynamique moléculaire en potentiel empirique dans Zr hc indiquent un rapport d’anisotropie compris entre 0,8 et 1,0, en fonction de la méthode utilisée pour estimer cette valeur, et à la température de  $0,5T_f$  (1064 K) [105]. Le rapport d’aniso-

<sup>3</sup>Les valeurs de  $E_f$ ,  $E_{m\perp}$  et  $E_{m\parallel}$  étant respectivement de 1,79, 0,91 et 0,96 eV dans le travail d’Osetsky *et al.* en potentiel empirique [105] et de 2,14, 0,55 et 0,66 eV dans ce travail avec SIESTA (149 atomes).

tropie calculé dans ce travail pour Zr hc est d'environ 0,36 et l'expérience indique une valeur moyenne de 0,6. Cependant, il faut souligner que les valeurs expérimentales de  $RA$  sont des moyennes effectuées sur différentes températures. Ainsi pour Zr, la valeur de  $RA$  est la moyenne de trois valeurs : 0,84, 0,44 et 0,81 pour des températures respectives de 936, 1000 et 1100 K [51]. La barre d'erreur sur les valeurs expérimentales est donc grande, il est alors difficile d'en faire une comparaison rigoureuse avec les valeurs issues de SIESTA.

Le coefficient de diffusion total peut être calculé à partir des équations (6.9), (6.7) et (6.8). A une température de  $0,5T_f$  dans Zr hc (1064 K) Osetsky *et al.* ont obtenu  $D=5,7.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  en potentiel empirique et nous obtenons  $D=6,7.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  avec les données issues des calculs *ab initio*. Ces valeurs ne sont pas trop éloignées de la valeur expérimentale à cette même température qui est d'environ  $D=1,2.10^{-19} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

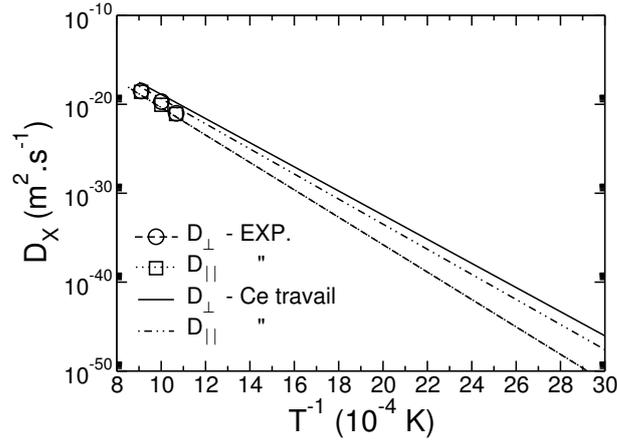
Le diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion dans Ti, Zr et Hf hc est représenté sur la Fig. 6.6. Les résultats expérimentaux diffèrent de ceux issus de ce travail mais les désaccords ne sont pas les mêmes que ceux présentés dans le tableau 6.2. D'après ce graphique nous avons un bon accord sur les coefficients de diffusion de Ti et des accords moins satisfaisants pour Zr et Hf. Cela pourrait suggérer que les ajustements d'Arrhenius sont trop approximatifs, entraînant des erreurs dans le calcul de l'énergie d'activation et du préfacteur  $D_0$ . Dans le cas de Ti, des effets dus à la température sont peut-être à prendre en compte, comme par exemple la variation possible de l'énergie de formation de la lacune en fonction de la température.



**Fig. 6.6** : Diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion dans les métaux du groupe IVb. Les résultats expérimentaux sont issus respectivement de [162], [51] et [53] pour Ti, Zr et Hf hc. Les résultats issus de ce travail ont été obtenus à partir de nos données SIESTA (paramètres de maille, énergie de formation et de migration de la lacune) et des équations (6.7), (6.8) et (6.9).

Le diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion, perpendiculaire et parallèle à l'axe  $c$ , dans Zr hc est représenté sur la Fig. 6.7. Les deux droites d'Arrhenius expérimentales sont confondues. En effet, dans les expériences toute l'anisotropie de diffusion a été reportée

sur les préfacteurs, ce qui implique un rapport d'anisotropie  $RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$  indépendant de la température. Ainsi la valeur de  $RA$  extrapolée à 300 K à partir des mesures à haute température vaut également 0,6. Cependant, nos résultats SIESTA, proches de l'expérience à 1000 K ( $RA=0,36$ ), prédisent une valeur beaucoup plus faible à 300 K, d'environ  $RA=0,02$ , indiquant une forte anisotropie de diffusion de la lacune. Les expériences de diffusion ne peuvent pas se faire à basse température mais le calcul permet donc de prédire l'anisotropie de diffusion de la lacune à basse température.



**Fig. 6.7 :** Diagramme d'Arrhenius pour l'auto-diffusion dans Zr hc : coefficients d'auto-diffusion perpendiculaire et parallèle à l'axe  $c$  issus de l'expérience [51] et de ce travail. Les résultats issus de ce travail ont été obtenus à partir de nos données SIESTA (paramètres de maille, énergie de formation et de migration de la lacune) et des équations (6.7) et (6.8). Les courbes de  $D_{\perp}$  et  $D_{\parallel}$  issues de l'ajustement sur l'expérience à haute température sont confondues.

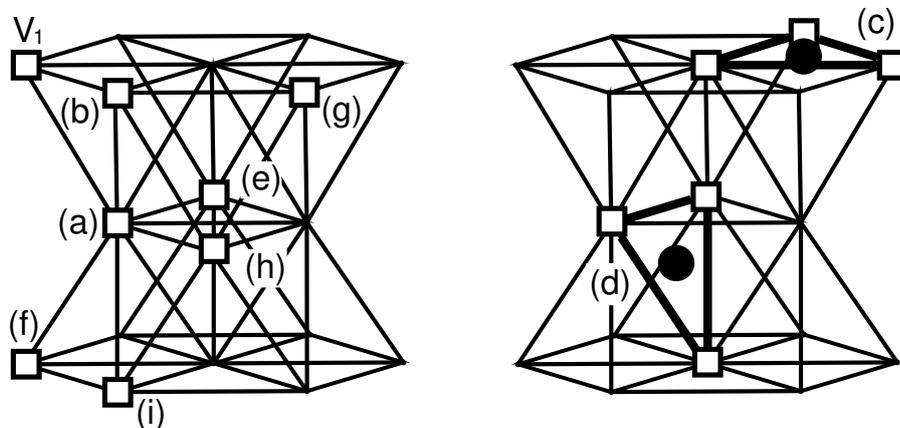
## 6.3 la bilacune

### 6.3.1 Formation de la bilacune

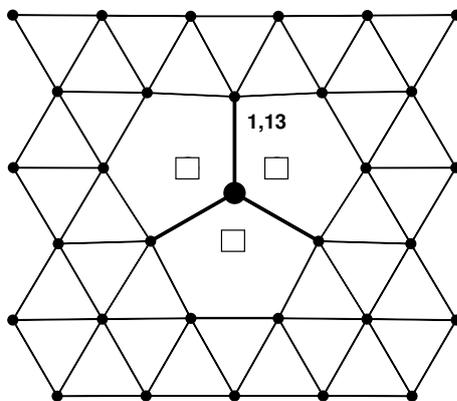
Les configurations de bilacune étudiées dans ce travail sont reportées sur la Fig. 6.8. Les configurations basales et non basales sont caractérisées par la distance  $d_{V-V}$  entre les deux lacunes. Dans ce travail, nous avons principalement étudié les bilacunes possédant une distance  $d_{V-V}$  comprise environ entre une à deux unités de paramètre de maille.

La distance  $d_{V-V}$  pour la configuration non basale (a), alignée selon l'axe  $\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$ , est légèrement plus petite que celle de la configuration basale (b), alignée selon l'axe  $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , pour une valeur de  $c/a$  inférieure à sa valeur idéale, ce qui est le cas dans ce travail. Une autre configuration basale est représentée en (g) et une configuration alignée selon l'axe  $c$  du cristal est représentée en (f). Les quatre autres configurations (d), (e), (h) et (i) sont non basales. Les configurations (c) et (d) ont déjà été proposées dans [43], elles sont composées d'un auto-interstitiel placé au centre d'un triangle formé de trois lacunes.

L'auto-interstitiel est placé sur un site basal octaédrique pour la configuration (c), voir Fig. 6.9.



**Fig. 6.8 :** Représentation schématique des configurations de bilacune étudiées. Les lacunes sont représentées par des carrés et les auto-interstitiels par des disques noirs. La lacune  $V_1$  forme avec une autre lacune les bilacunes (a), (b), (e), (f), (g), (h) et (i). Deux amas contenant trois lacunes et un auto-interstitiel, au centre du triangle formé par les trois lacunes, sont représentés en (c) et (d).



**Fig. 6.9 :** Représentation schématique de la configuration de bilacune (c) relaxée dans le plan basal. L'amas est formé par trois lacunes, représentées par des carrés, et un auto-interstitiel placé sur un site basal octaédrique, représenté par le disque noir au centre des lacunes. La longueur des liaisons est indiquée en unité de paramètre de maille.

Nos calculs ont été effectués avec le code SIESTA et nous avons choisi des supercellules de 94 atomes car elles sont nécessaires pour avoir des bilacunes isolées. Comme pour le cas de la lacune, nous avons constaté que les énergies de formation convergeaient plus rapidement avec la taille de la supercellule pour des calculs effectués à pression constante.

Pour cette raison, nous présentons ici nos résultats obtenus à pression constante (les variations du rapport  $c/a$  sont très faibles, inférieures à 0,5 %). Les volumes de formation, les énergies de formation et de liaison sont reportés dans le tableau 6.3 pour Ti, Zr et Hf hc.

		$V$	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)
	$d_{V-V}$	-	0,99	1,00	-	-	1,41	$c/a$	1,73	1,79	1,90
Ti	$V_f$		1,23	1,23	0,86						
	$E_f$	2,09	3,96	4,00	4,07						
	$E_l$	-	0,26	0,22	0,15						
Zr	$V_f$		1,29	1,26	0,84	0,84	1,08	1,08	1,16	1,20	1,18
	$E_f$	2,14	4,09	4,19	4,17	4,38	4,40	4,55	4,40	4,35	4,33
	$E_l$	-	0,19	0,09	0,11	-0,10	-0,12	-0,27	-0,12	-0,07	-0,05
Hf	$V_f$		1,52	1,52	0,93						
	$E_f$	2,18	4,26	4,30	4,68						
	$E_l$	-	0,10	0,06	-0,32						

**Tab. 6.3 :** Volumes de formation (en unité de volume atomique) et énergies de formation et de liaison (en eV) des différentes configurations de bilacune et de lacune dans Ti, Zr et Hf hc avec respectivement 94 et 95 atomes à pression constante. La lacune est notée  $V$  et les configurations de bilacune sont décrites sur la Fig. 6.8. La distance entre les deux sites cristallins sur lesquels les lacunes sont placées est représentée par  $d_{V-V}$  (en unité de paramètre de maille); cette valeur est donnée pour Zr. Pour les amas (a), (e), (h) et (i),  $d_{V-V}$  dépend du rapport  $c/a$  et une approximation de cette valeur est donnée. Les amas (c) et (d) sont formés par un auto-interstitiel équidistant de trois lacunes.

Dans les trois métaux, la configuration non basale (a) est la plus stable. Elle est suivie de la configuration (c) dans Zr et de la configuration (b) dans Ti et Hf. L'énergie de liaison  $E_l$  est positive pour les configurations (a), (b) et (c), excepté pour Hf où celle de (c) est négative. Cela indique que ces configurations sont énergétiquement favorisées. Dans Zr, les autres configurations ont une énergie de formation plus grande et leur énergie de liaison devient négative, ce qui implique une interaction répulsive entre les deux lacunes. Par ailleurs, l'énergie de formation de chaque bilacune augmente légèrement entre Ti, Zr et Hf, comme celle de la lacune.

Les potentiels empiriques de paire indiquent une bilacune légèrement plus liée dans le plan basal dans les métaux hc et particulièrement dans Ti [91]. D'une manière plus générale les configurations (a) et (b) ont à peu près la même stabilité en potentiel empirique, la configuration basale étant très légèrement plus stable. Nous retrouvons ces résultats avec le potentiel WM1, nos calculs indiquant que la configuration basale (b) est 0,02 eV plus basse que la configuration non basale (a).

Ces résultats de potentiel empirique sont en contradiction avec ceux que nous obtenons *ab initio* où la configuration non basale (a) est la plus stable. Ce désaccord ne dépend

pas du potentiel utilisé ni de la valeur du rapport  $c/a$ , ce qui tend à montrer qu'il a une origine électronique. Une analyse des densités d'états locales sur les atomes voisins de la bilacune ne permet pas raisonnablement d'obtenir une conclusion ferme à ce sujet. Nous pouvons remarquer qu'un tel désaccord a déjà été mentionné dans le cas de l'anisotropie de migration de la lacune, mise en évidence uniquement en *ab initio*.

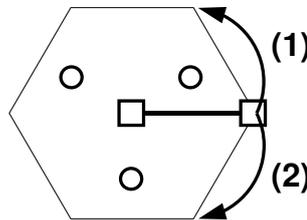
Excepté pour les configurations (c) et (d), tous les volumes de formation  $V_f$  sont supérieurs à une unité de volume atomique. Les valeurs de  $V_f$  pour les configurations (a) et (b) sont très proches et elles augmentent entre Ti, Zr et Hf.

### 6.3.2 Migration de la bilacune

#### Mécanismes de migration de la bilacune dans les structures hexagonales compactes

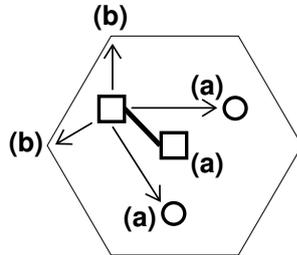
Nous allons nous intéresser aux différents sauts possibles entre bilacunes dans une structure hexagonale compacte. Pour cela nous allons considérer uniquement les bilacunes (a) et (b) possédant les plus faibles distances  $d_{V-V}$  entre les deux lacunes. Les configurations (c) et (d) vont aussi contribuer à la migration de la bilacune car elles représentent des configurations intermédiaires lors des migrations entre (a) et (b).

Il est important de remarquer qu'il y a deux chemins distincts entre les configurations basales (b) comme cela est indiqué sur la Fig. 6.10. Le chemin (1) est direct et le chemin (2) passe par la configuration intermédiaire (c). L'absence des deux atomes plus proches voisins situés dans les plans au-dessus et en-dessous du plan basal pour le chemin (2) devrait le favoriser par rapport au chemin (1). La configuration basale (b) peut aussi migrer vers la configuration non basale (a) en passant par la configuration intermédiaire (d), voir Fig. 6.8. Ce mécanisme entraîne une migration non basale de la bilacune.

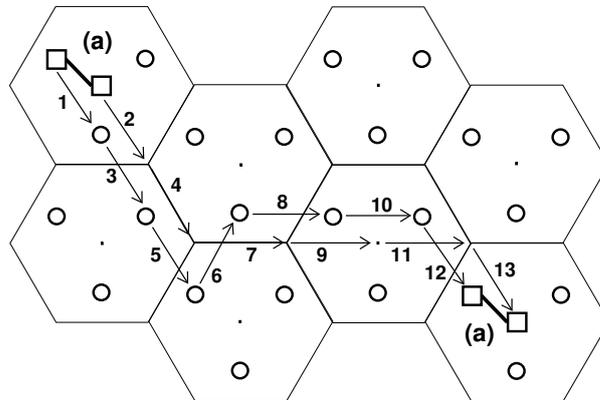


**Fig. 6.10 :** Représentation schématique des deux différents chemins possibles pour la migration entre deux configurations de bilacune basales (b) équivalentes (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. Le saut (1) s'effectuant dans un « triangle tétraédrique » est direct alors que le saut (2) s'effectuant dans un « triangle octaédrique » passe par une configuration basale de bilacune (c).

Les différents chemins de migration pour une configuration non basale (a) sont représentés sur la Fig. 6.11. Il est important de remarquer que le mécanisme (a)-(a) entraîne une migration basale de la bilacune sur deux plans basaux adjacents, voir Fig. 6.12.



**Fig. 6.11** : Représentation schématique des différents chemins de migration pour une configuration non basale (a) (projection dans le plan de base). Cette configuration (a) peut migrer vers deux autres configurations (a) et vers deux configurations (b) différentes. Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. A noter que la migration peut se faire de la même façon via la lacune située au centre de l'hexagone.



**Fig. 6.12** : Représentation schématique d'un exemple de sauts successifs (a)-(a) (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal. La migration s'effectue sur les deux plans basaux adjacents contenant la bilacune. Les numéros indiquent les sauts successifs de la bilacune, treize sauts (a)-(a) de bilacune sont représentés.

Pour résumer, le mécanisme de migration non basal est représenté par des sauts de bilacune (a)-(b)-(a) et celui de la migration basale par des sauts de bilacune (a)-(a), (b)-(c)-(b) et (b)-(b). La diffusion résultant du mécanisme (a)-(a) est restreinte aux deux plans basaux adjacents contenant la bilacune. La migration des bilacunes non basales (a) contribue à la diffusion à longue portée de la bilacune dans le plan basal, la migration des bilacunes basales (b) contribue à la diffusion à longue portée de la bilacune selon l'axe  $c$

du cristal.

### Migration de la bilacune dans Zr hc

La migration de la bilacune a été peu étudiée dans Zr hc et les autres métaux de structure hc. Mikhin *et al.* ont effectué des calculs en potentiel empirique mais sans traiter la migration (a)-(a) [100], Hu *et al.* ont étudié en potentiel empirique tous les sauts entre les configurations (a) et (b) mais sans aborder l'existence des configurations intermédiaires (c) et (d) [104].

Toutes les barrières de migration impliquant les bilacunes (a), (b), (c), (d) et les lacunes sont reportées sur la Fig. 6.13, les énergies de migration sont reportées dans le tableau 6.4. Les hauteurs des barrières de migration de la bilacune sont bien plus basses que celles de la lacune. La bilacune migre ainsi plus rapidement que la lacune.

Le mécanisme de migration direct (b)-(b) se fait avec une barrière d'énergie de 0,48 eV et le mécanisme indirect (b)-(c)-(b) se fait avec une barrière d'énergie de seulement 0,13 eV. Cette migration (b)-(c)-(b) est donc confinée dans une cage de trois atomes proches voisins et ne contribue pas à la migration à longue portée de la bilacune.

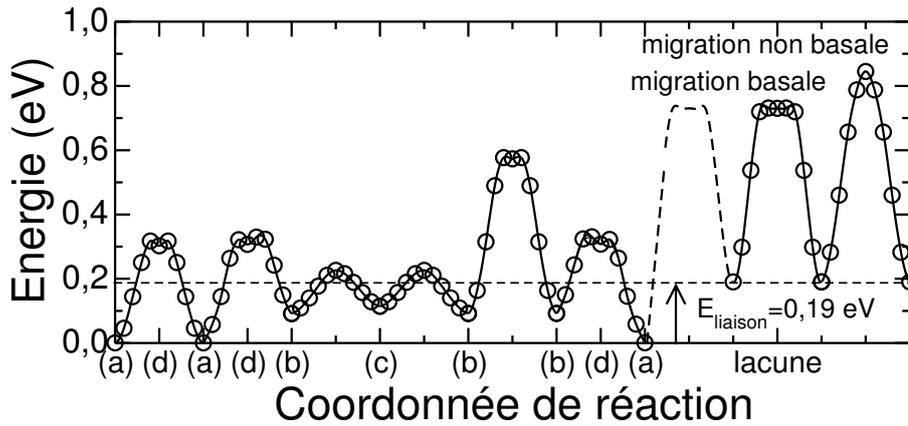
La migration basale (a)-(a) a une barrière d'énergie de 0,32 eV qui est très proche de celle de la migration non basale (a)-(b) à 0,33 eV. Cela suggère que la migration à longue portée de la bilacune doit être isotrope, au moins d'un point de vue des énergies de migration.

L'énergie de dissociation de la bilacune peut être estimée comme la somme de son énergie de liaison et de l'énergie de migration de la lacune. L'énergie de liaison de la configuration de bilacune la plus stable étant de 0,19 eV et la plus basse des énergies de migration de la lacune étant de 0,55 eV, l'énergie de dissociation de la bilacune peut être estimée à 0,74 eV à température nulle. Cette énergie est bien supérieure à l'énergie de migration de la bilacune. Ainsi, à basse température, la bilacune migre à longue portée avant de se dissocier.

Lacune		Bilacune					
basal	non basal	(a)→(a)	(a)→(b)	(b)→(a)	(b)→(c)	(c)→(b)	(b)→(b)
0,55	0,66	0,32	0,33	0,24	0,13	0,11	0,48

**Tab. 6.4 :** Energies de migration pour les sauts de lacune et de bilacune dans Zr hc (en eV) avec respectivement 149 et 94 atomes.

Notre résultat sur l'isotropie de migration de la bilacune est en accord avec celui obtenu récemment avec un potentiel empirique [104]. Dans tous les cas, il y a un effet de cage (b)-(c)-(b) avec une énergie de migration très faible par rapport à celle de la migration directe (b)-(b). Les énergies de migration *ab initio* sont toutefois nettement plus basses que celles obtenues en potentiel empirique, typiquement 0,2 à 0,3 eV inférieures. Par ailleurs,



**Fig. 6.13** : Barrières énergétiques des sauts de lacune et de bilacunes les plus stables dans Zr hc avec respectivement 95 et 94 atomes. Les cercles représentent les résultats obtenus avec le code SIESTA et la courbe en pointillés représente la dissociation de la bilacune, *i.e.* la formation d'une paire de deux lacunes indépendantes. Les résultats sur la migration de la lacune sont décalés d'une énergie de 0,19 eV qui représente l'énergie de liaison de la bilacune la plus stable (voir tableau 6.3); (a), (b), (c) et (d) sont les configurations de bilacunes décrites sur la Fig. 6.8.

il est intéressant de noter qu'une étude précédente basée sur des calculs en potentiel empirique [100] donne des rapports sur les énergies de migration de la bilacune

$$E_m^{(b) \rightarrow (c)} / E_m^{(b) \rightarrow (b)} \approx 0,25$$

$$E_m^{(b) \rightarrow (c)} / E_m^{(a) \rightarrow (b)} \approx 0,38$$

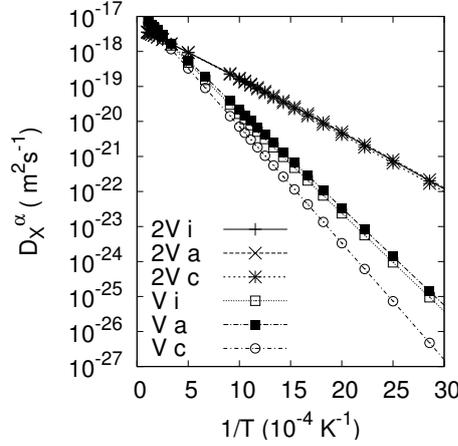
très proches de ceux obtenus dans ce travail, respectivement 0,27 et 0,39. Enfin, nous pouvons constater une certaine similitude entre les métaux hc et cfc où les énergies de migration de la bilacune sont inférieures à celles de la lacune, ce qui n'est pas le cas dans les métaux cc [168].

Dans du zirconium hc pré-irradié aux neutrons, des analyses de microscopie électronique à haute tension ont mis en évidence la mobilité de défauts de type lacunaire à des températures relativement basses au stade III (230-320 K) [83]. La migration rapide des bilacunes mise en évidence dans ce travail pourrait expliquer ce phénomène, puisque les bilacunes peuvent être formées durant l'irradiation aux neutrons. Les bilacunes devraient donc être prises en compte dans l'interprétation des expériences de revenu de résistivité ou de spectroscopie mécanique après une irradiation aux neutrons [64, 76].

## 6.4 Simulations en Monte Carlo cinétique

Nous avons effectué des simulations en Monte Carlo cinétique dans Zr hc afin d'étudier la diffusion de la lacune et de la bilacune. Les coefficients de diffusion de la lacune et de la bilacune ont été mesurés selon l'axe *c* et dans le plan basal en prenant comme

données d'entrée les énergies de migration obtenues avec SIESTA (tableau 6.4). Les résultats sont reportés sur la Fig. 6.14. La diffusion de la bilacune est plus rapide et bien plus



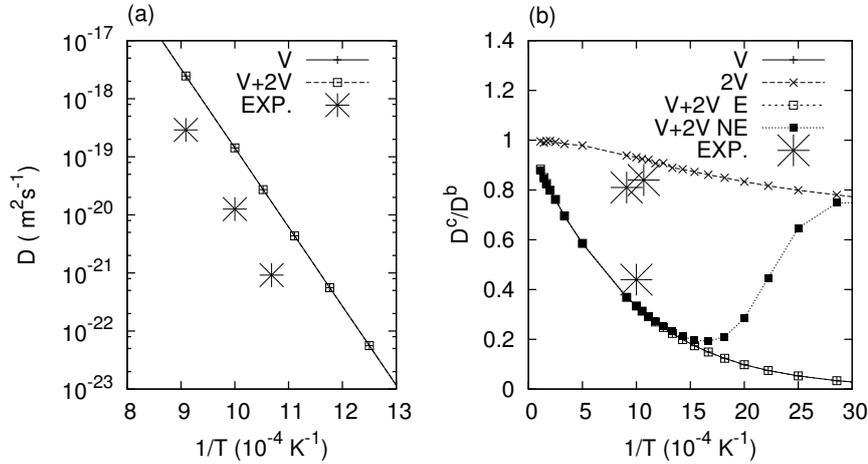
**Fig. 6.14 :** Coefficients de diffusion pour la bilacune (2V) et la lacune (V), mesurés respectivement de manière isotrope (« i »), dans le plan basal (« a ») et selon l'axe  $c$  du cristal (« c »).

isotrope que celle de la lacune. La diffusion monolacunaire est anisotrope. A l'équilibre thermodynamique, la contribution des bilacunes à la diffusion atomique est cependant négligeable comme le montre la Fig. 6.15(a). Cela peut s'expliquer par la faible concentration en bilacunes

$$c_{2V} \approx 3[c_V]^2 \exp\left(+\frac{E_l^{(a)}}{k_B T}\right) \quad (6.10)$$

où  $E_l^{(a)}$  est l'énergie de liaison de la configuration (a) et le facteur 3 est un facteur géométrique. Cette concentration est plus faible que celle de la lacune,  $c_V$ , de plusieurs ordres de grandeur pour les températures qui nous intéressent. Les bilacunes n'influencent pas le rapport d'anisotropie entre les coefficients de diffusion basal et non basal, voir Fig. 6.15(b). Nous pouvons remarquer que le désaccord concernant l'auto-diffusion entre l'expérience et les résultats de simulation (Fig. 6.15(a)) peut provenir de l'énergie d'activation importante trouvée expérimentalement,  $E_a = 3,17$  eV [51], comparée à l'énergie d'activation issue de nos calculs *ab initio*,  $E_a = 2,75$  eV.

Nous pouvons par contre nous demander si sous irradiation, où la concentration de lacunes est plus élevée, les bilacunes n'auraient pas un effet. Nous avons pour cela considéré le cas où les bilacunes sont toujours en équilibre local avec les monolacunes selon (6.10) mais où la concentration totale de lacunes est constante, prise égale à  $10^{-5}$  ( $c_V + 2c_{2V} = 10^{-5}$ ). Dans ce cas, le rapport entre la concentration de bilacunes et de monolacunes devient important à basses températures, ce qui implique une diffusion lacunaire



**Fig. 6.15 :** (a) : Coefficients de diffusion de traceur estimés en considérant uniquement les lacunes (V) et en considérant lacunes et bilacunes (V+2V), (b) : rapport d'anisotropie entre le coefficient de diffusion de traceur mesuré selon l'axe  $c$  du cristal et celui mesuré dans le plan basal, en considérant un mécanisme monolacunaire (V), bilacunaire (2V), monolacunaire et bilacunaire à l'équilibre thermodynamique (V+2V E) et hors équilibre avec une concentration imposée de lacunes  $c_V + 2c_{2V} = 10^{-5}$  (V+2V NE). Les valeurs expérimentales (EXP.) sont issues de [51].

plus isotrope<sup>4</sup>. Cette tendance est illustrée par les deux courbes représentant l'évolution de l'anisotropie en fonction de la température, pour une situation à l'équilibre (courbe « V+2V E ») et pour une situation hors équilibre (courbe « V+2V NE ») obtenue avec  $c_V + 2c_{2V} = 10^{-5}$  : le décalage est plus prononcé pour les basses températures pour lesquelles la concentration relative de bilacunes devient plus importante. Ce graphique montre qu'une petite fraction de bilacunes mobiles affecte significativement la diffusion le long de l'axe  $c$ . Les bilacunes sont donc susceptibles de jouer un rôle important dans l'évolution de la population de défauts dans les premières picosecondes suivant une cascade, puisque la concentration de lacunes  $y$  est localement importante.

En conséquence, sous irradiation, la migration des bilacunes produites ne doit pas être négligée devant leur dissociation ou leur annihilation sur des puits. Un modèle de Monte Carlo cinétique capable de décrire la croissance sous irradiation dans Zr hc devra donc tenir compte des bilacunes, en plus des lacunes et des auto-interstitiels.

<sup>4</sup>La valeur de  $c_V + 2c_{2V} = 10^{-5}$  correspond à une concentration lacunaire locale typique obtenue après une cascade de déplacements, cette hypothèse simplificatrice peut être améliorée par un modèle de dynamique d'amas [169]. Les valeurs des paramètres pour Zr hc irradié aux électrons sont données dans [138]. Dans les R.E.P., les neutrons rapides induisent un taux d'endommagement d'environ 4 dpa par an, soit  $G \approx 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ dpa.s}^{-1}$ .

## 6.5 Conclusion

Les énergies de formation et de migration de la lacune obtenues dans ce travail sont en bon accord avec les expériences. Les énergies de formation de la lacune sont de 2,08, 2,14 et 2,15 eV pour Ti, Zr et Hf. L'influence de la taille de la supercellule a été mise en évidence et des calculs avec 95 et 149 atomes sont nécessaires pour obtenir des énergies de migration prédictives. Contrairement aux calculs en potentiel empirique, les calculs *ab initio* prédisent une anisotropie de migration de la lacune avec une différence d'énergie de migration non basale-basale d'environ 0,10 eV dans Zr hc avec une lacune qui migre préférentiellement dans le plan basal (0,05 eV dans Ti et Hf). Cette anisotropie est reliée à une importante relaxation du système au col de la migration basale. Une très forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi a été mise en évidence lors de la migration de la lacune. Ces effets électroniques fins expliquent la différence de comportement avec les potentiels empiriques. Cette anisotropie de migration dans Zr hc pourrait être en désaccord avec le modèle de croissance sous irradiation D.A.D.. Les résultats *ab initio* vont dans le mauvais sens par rapport à ce qui est admis dans ce modèle, ils pourraient ainsi remettre en question les résultats obtenus par celui-ci. Les énergies d'activation et les préfacteurs  $D_0$  obtenus par nos calculs *ab initio* sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans Zr et Hf. Des études complémentaires sont nécessaires dans Ti pour expliquer le désaccord obtenu : 2,63 eV avec SIESTA contre 3,14 eV issue de l'expérience et un préfacteur  $D_0$  trois ordres de grandeurs plus grand que les évaluations standard pour un mécanisme lacunaire. Cela pourrait suggérer que l'auto-diffusion dans Ti hc n'est pas contrôlée par un mécanisme lacunaire ou que celui-ci a des caractéristiques très inhabituelles. Il pourrait aussi s'agir d'un mécanisme auto-interstitiel.

Trois configurations de bilacune avec une énergie de liaison positive ont été mises en évidence par des calculs *ab initio* dans Zr et Ti, deux seulement dans Hf. La configuration non basale (a) est la plus stable contrairement à ce qui est obtenu en potentiel empirique où les configurations basale (b) et non basale (a) ont approximativement la même énergie de formation. Différents mécanismes contribuent à la migration à longue portée de la bilacune. Le premier consiste à effectuer des sauts dans les plans de base entre bilacunes non basales (a) avec une barrière de migration de 0,32 eV. Le second permet une diffusion à longue portée selon l'axe  $c$  du cristal via des sauts entre bilacunes basales (b) et non basales (a) avec une barrière de migration de 0,33 eV. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus en potentiel empirique qui prédisent une migration isotrope de la bilacune.

Des simulations en Monte Carlo cinétique prenant en compte tous les sauts calculés de la bilacune ont permis de montrer que la migration de la bilacune était parfaitement isotrope à toutes températures. L'influence des bilacunes sur l'auto-diffusion est négligeable pour les températures qui nous intéressent. Cependant, sous irradiation, les bilacunes peuvent contribuer à la diffusion car la production locale de défauts résultant des dommages d'irradiation augmente la concentration relative de bilacunes. Enfin, la migration rapide des bilacunes pourrait expliquer la mobilité de défauts lacunaires observée à basses températures après une irradiation aux neutrons.

Néanmoins, la compréhension des effets des défauts ponctuels lors de la croissance sous irradiation nécessite l'étude des propriétés de diffusion des auto-interstitiels, et des petits amas de  $n$  lacunes, pour inclure ensuite leurs énergies de migration dans un mo-

dèle cinétique. Pour cela nous devons d'abord étudier la structure et la formation des auto-interstitiels, c'est l'objectif du prochain chapitre.

# Chapitre 7

## Structures et stabilité des auto-interstitiels

### 7.1 Introduction

Une meilleure compréhension du comportement du zirconium sous irradiation et de la croissance sous irradiation nécessite une étude détaillée et précise des propriétés de diffusion des défauts ponctuels. Ainsi, après avoir étudié la structure, la stabilité et la mobilité de la lacune et des bilacunes dans Zr hc, il est nécessaire d'effectuer le même travail sur les auto-interstitiels. Dans ce chapitre, nous allons d'abord étudier en détail les différentes structures d'auto-interstitiel possibles dans Zr hc. Les configurations déjà proposées dans la littérature ne peuvent pas expliquer certains résultats expérimentaux. En brisant la symétrie des configurations connues, initialement pour l'étude de la migration des auto-interstitiels, nous avons obtenu après relaxation de nouvelles configurations de basse énergie. Ces configurations se sont justement avérées être particulièrement intéressantes pour permettre de réconcilier expériences et simulations. Nos résultats sur la recherche et la mise en évidence de ces nouvelles configurations sont ainsi présentés. Ensuite, la dépendance de l'énergie de formation des auto-interstitiels avec la taille et la géométrie de la supercellule est étudiée et nos choix de supercellules sont exposés. Ce travail nous permet alors d'obtenir des énergies de formation convergées en fonction de la taille et avec une géométrie de supercellule optimisée. Les résultats obtenus sont comparés d'une part avec ceux obtenus en potentiel empirique et en ondes planes dans Zr hc, d'autre part avec ceux que nous avons obtenus dans Ti et Hf hc avec le code SIESTA et enfin avec les données expérimentales.

### 7.2 Structures des auto-interstitiels

#### 7.2.1 Problématique

Les calculs sur les auto-interstitiels dans les métaux hc, en potentiel empirique comme en *ab initio*, sont basés sur les huit configurations référencées dans la littérature [43] (Fig. 3.1). Cependant dans le cas de Zr hc il s'avère que ces configurations ne peuvent pas ex-

pliquer les résultats expérimentaux de frottement interne [76]. Dans ces expériences, seuls les défauts possédant une symétrie orthorhombique, monoclinique ou triclinique peuvent être détectés.

Une analyse des symétries des configurations de Johnson et Beeler indique que les configurations BS et BC ont une symétrie orthorhombique et la configuration C a une symétrie monoclinique. Les cinq autres configurations ne peuvent pas donner lieu à un signal de frottement interne : les configurations O, T et BT possèdent une symétrie trigonale et les configurations BO et S possèdent une symétrie hexagonale.

Pichon *et al.* excluent les interstitiels de symétrie orthorhombique car selon eux ils ne peuvent migrer que dans le plan basal, ce qui est en désaccord avec la cinétique d'annihilation d'ordre deux de l'auto-interstitiel observée. L'apparition d'un pic dédoublé dans les expériences est en accord avec ce qu'avait prévu Nowick pour un défaut monoclinique [78]. La symétrie monoclinique semble ainsi être celle qui correspond la mieux aux résultats obtenus. Parmi les huit configurations proposées par Johnson et Beeler, seule la configuration C possède une telle symétrie. Pichon propose dans sa thèse une autre configuration monoclinique mais elle n'a pas été étudiée depuis [79]. Les expériences indiquent que l'auto-interstitiel détecté pourrait se réorienter dans deux directions différentes avant de migrer à trois dimensions. C'est *a priori* impossible pour la configuration C. Plusieurs types de réorientation sont envisageables pour cette configuration mais chacune d'entre elles peut faire migrer le défaut à longue portée. De plus, les résultats *ab initio* précédents montrent que la configuration C possède une énergie de formation élevée [112, 114]. Néanmoins cette réorientation sans migration pourrait être envisageable pour la configuration monoclinique de Pichon.

Lors de l'étude de la migration des auto-interstitiels, nous avons obtenu après relaxation de nouvelles configurations de basse énergie en brisant la symétrie des configurations connues. Comme nous allons le voir, ces configurations vont jouer un rôle important dans la formation et la migration des auto-interstitiels, elles vont aussi nous permettre de proposer de nouvelles explications pour les résultats obtenus en frottement interne au chapitre suivant.

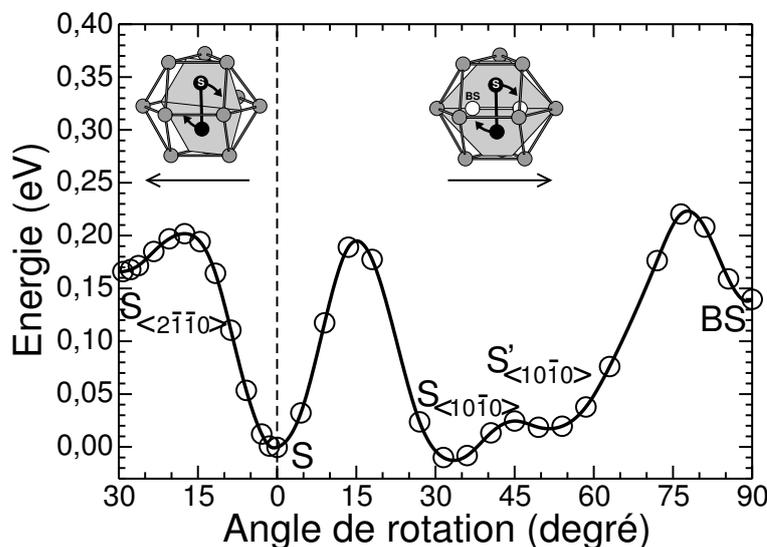
## 7.2.2 Nouvelles configurations d'auto-interstitiels

### Configurations $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ et $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$

La première famille de nouvelles configurations peut se déduire par la rotation sur site du dumbbell S dans deux directions différentes (voir Fig. 7.1). Les calculs ont été effectués avec une contrainte sur l'angle de rotation, voir Annexe E. La première rotation de  $90^\circ$  amène S sur la configuration BS. Les calculs *ab initio* montrent qu'au cours de cette rotation le système passe par deux minima locaux de l'énergie qui correspondent à deux nouvelles configurations métastables que nous avons appelées  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . L'indice indique l'axe de rotation dans la notation de Miller. Ces configurations sont également de basse énergie puisque leur énergie de formation avoisine celle du défaut S et elles sont bien plus stables que le défaut BS dans Zr hc à 97 atomes. L'angle entre le dumbbell et l'axe *c* du cristal vaut respectivement 33,9 et 50,7 degrés pour  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  après relaxation sans contrainte de la supercellule. A noter que  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  est quasiment contenue

dans un plan pyramidal de type  $\Pi_2$ , l'angle entre ce plan et l'axe  $c$  étant d'environ  $38,2^\circ$  avec  $c/a=1,613$ . Nous avons confirmé la structure et la stabilité de ces deux configurations par des calculs *ab initio* dans Ti, Zr et Hf hc avec différentes géométries de supercellule et avec davantage d'atomes. Ces résultats ont été confirmés par des calculs en ondes planes avec PW(1) dans Zr hc. Enfin, des calculs avec les potentiels empiriques WM1 et AM3 montrent qu'il existe une seule configuration stable similaire à  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec un angle entre le dumbbell et l'axe  $c$  avoisinant respectivement  $51,9$  et  $55,9$  degrés. La présence d'un double minimum de l'énergie semble donc être une spécificité de la structure électronique.

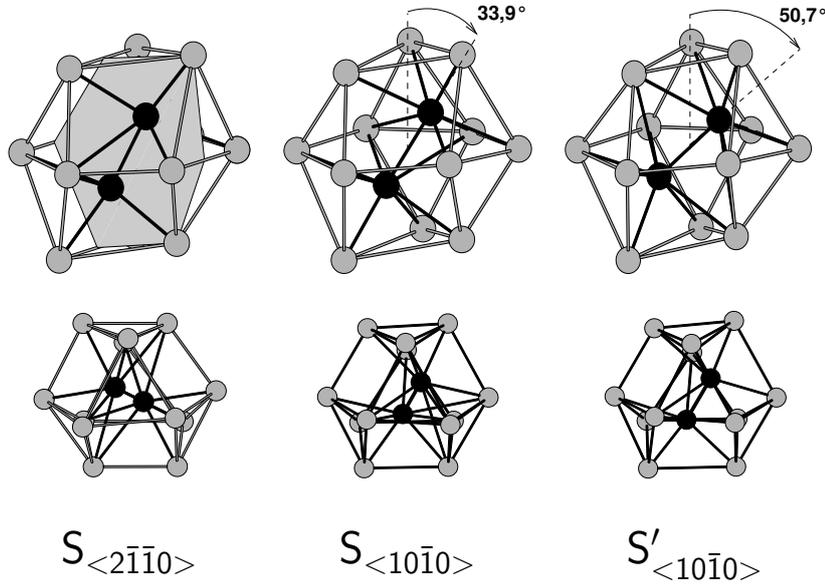
L'axe de la seconde rotation s'obtient à partir de celui de la première par une rotation de  $30^\circ$  autour de l'axe  $c$ . L'énergie du système présente un minimum local pour un angle d'environ  $30$  degrés par rapport à l'axe  $c$ . La nouvelle configuration obtenue, que nous avons appelée  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ , correspond à un extremum de l'énergie. Dans le cas des calculs *ab initio*, il s'agit d'un point de selle, configuration de col pour la rotation autour de l'axe  $c$  entre deux configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  successives. Des calculs en potentiel empirique avec WM1 et AM3 indiquent par contre que cette configuration est stable mais avec un angle d'environ  $47^\circ$  avec l'axe  $c$ . Elle a été retrouvée dans Ti et Hf hc avec SIESTA et dans Zr hc en ondes planes avec PW(1). Cette configuration est celle qu'avait proposée Pichon dans sa thèse pour expliquer les pics de frottement interne qu'il avait obtenu dans Zr hc [79]. Toutefois, elle n'avait pas été étudiée depuis en simulation numérique.



**Fig. 7.1** : Rotation sur site de l'auto-interstitiel dumbbell S dans deux directions différentes à 97 atomes dans Zr hc. Les axes de rotation sont perpendiculaires aux plans grisés.

Ces trois configurations sont présentées sur la Fig. 7.2. Elles ont une symétrie monoclinique, ce qui les rend visibles dans les expériences de frottement interne. Elles peuvent aussi se réorienter sans migrer dans deux directions différentes :  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  peuvent

se réorienter vers BS, ou S, ou par rotation autour de l'axe  $c$  en passant par  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ ;  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  peut se réorienter vers S ou par rotation autour de l'axe  $c$  en passant par  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  ou  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ .

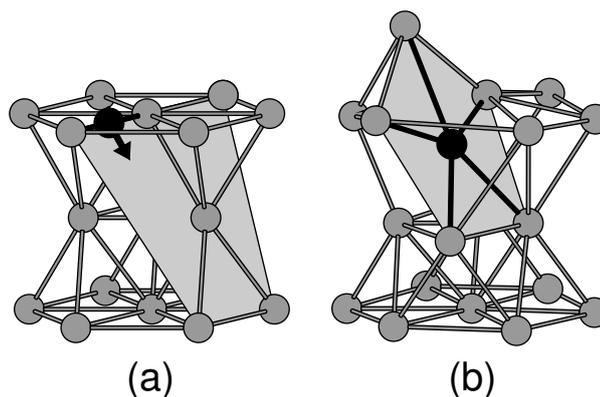


**Fig. 7.2** : Nouvelles configurations d'auto-interstitiel  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  : vue de côté (en haut) et projection dans le plan basal (en bas).

### Configuration $C_{\{10\bar{1}1\}}$

Une autre nouvelle configuration a été trouvée, d'un tout autre type, et qui est aussi obtenue en brisant la symétrie d'une configuration de haute symétrie. Elle peut s'obtenir en déplaçant l'atome interstitiel d'une configuration BC dans un plan pyramidal de type  $\Pi_1$  comme cela est présenté sur la Fig. 7.3(a). Après relaxation du système, la configuration est métastable et toujours contenue dans le plan pyramidal  $\Pi_1$ , voir Fig. 7.3(b). Nous obtenons ainsi une configuration BC distordue que nous avons appelée  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , pour indiquer qu'il s'agit d'une configuration de type crowdion qui est essentiellement planaire dans le plan pyramidal  $\{10\bar{1}0\}$ . Pour nous assurer que cette configuration ne correspondait pas à un flambage de la configuration BC due à la taille finie du système, nous avons effectué une série de calculs en augmentant la taille de la supercellule dans la direction  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  avec jusqu'à dix répétitions de la cellule unité<sup>1</sup>. Enfin, nous avons vérifié que ces résultats étaient robustes en retrouvant la stabilité de cette configuration dans Ti et Hf hc avec SIESTA, dans Zr hc en ondes planes avec PW(1) et avec le potentiel empirique AM3 dans Zr hc.

<sup>1</sup>Ces résultats sont présentés sur la Fig. 7.13, voir plus loin.



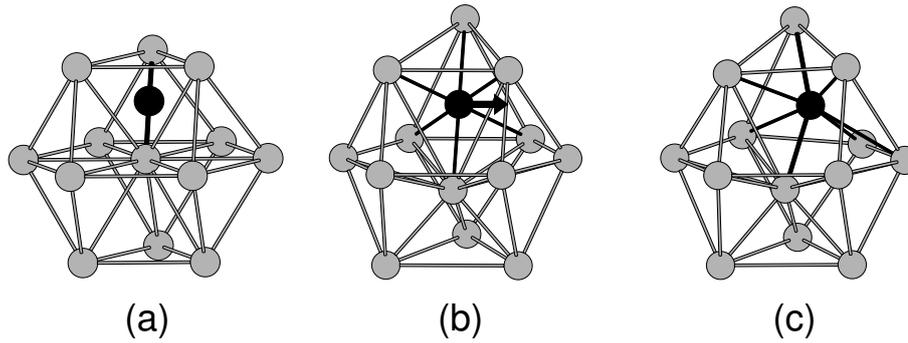
**Fig. 7.3 :** Nouvelle configuration d'auto-interstitiel  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , (a) brisure de symétrie de la configuration BC permettant d'obtenir la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  par déplacement de l'interstitiel dans un plan pyramidal  $\Pi_1$  (plan grisé) ; (b) configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  relaxée.

Cette configuration a une symétrie monoclinique qui la rend visible dans les expériences de frottement interne. Elle devrait aussi pouvoir se réorienter facilement sans migrer en passant par la configuration BO qui en est très proche.

### Configuration Cb

Une cinquième configuration a été trouvée à partir de brisures de symétrie sur une configuration de haute symétrie. Elle peut s'obtenir en déplaçant l'atome interstitiel d'une configuration C parallèlement au plan de base comme cela est indiqué sur la Fig. 7.4(b). Après relaxation du système, la configuration est stabilisée comme l'indique la Fig. 7.4(c). Nous l'avons appelée Cb pour indiquer qu'il s'agit d'une configuration C qui est flambée (buckled). Cette configuration a aussi été mise en évidence par Legris *et al.* lors d'une étude *ab initio* sur les auto-interstitiels dans Zr hc [170]. La configuration Cb est géométriquement très proche de la configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et la différence entre leurs énergies de formation est inférieure à 0,01 eV,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  étant la plus stable. La configuration Cb est même un point de selle pour le col d'une migration hélicoïdale selon l'axe  $c$  entre deux configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  successives<sup>2</sup>. La configuration Cb n'est donc pas stable en *ab initio* avec SIESTA puisqu'elle va systématiquement tomber en  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  qui en est très proche, géométriquement et énergétiquement. Avec les potentiels empiriques WM1 et AM3, nous avons trouvé la configuration Cb stable avec des différences d'énergie de formation respectivement de 0,02 et 0,08 eV avec  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  (en potentiel empirique  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  tombe en  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ).

<sup>2</sup>Cette migration est présentée en détail dans le chapitre suivant.



**Fig. 7.4 :** Nouvelle configuration d'auto-interstitiel Cb, (a) configuration C ; (b) configuration C relaxée, la flèche indique le déplacement nécessaire sur le défaut afin d'obtenir une configuration Cb ; (c) configuration Cb relaxée.

### Autres configurations ?

Nous avons mis en évidence cinq nouvelles configurations d'auto-interstitiel dans les métaux du groupe IVb et il pourrait y en avoir d'autres. *A priori* notre travail tient compte de toutes les configurations importantes de basse énergie même s'il n'est pas exclu qu'il en reste d'autres à découvrir. Voici quelques éléments de réponse.

Tout d'abord de très nombreux calculs ont été effectués sur les configurations de Johnson et Beeler et nos nouvelles configurations : avec des mailles primitives, des géométries et des tailles très différentes. Au total plus de 200 calculs *ab initio* ont été effectués avec un auto-interstitiel dans Zr hc rien qu'à volume par atome constant, sur des supercellules contenant 33 à 385 atomes. Toutes les configurations relaxées ont été analysées. L'instabilité de certaines configurations nous a ainsi permis de retomber sur nos nouvelles configurations mais aucune autre configuration n'a été découverte. Il en est de même pour les cols de migration. Ils ont été calculés à 37 et 97 atomes entre toutes les configurations stables dans Zr hc. Tous les extrema d'énergie ont été analysés. Nos nouvelles configurations ont souvent été retrouvées, comme les configurations de haute symétrie, mais aucune autre configuration n'a été détectée. Nos résultats de dynamique moléculaire *ab initio* ne nous ont pas non plus permis de détecter d'autres configurations.

Des calculs avec le potentiel empirique WM1 et la méthode ART nouveau [171, 172] ont été effectués. Cette méthode permet de trouver efficacement tous les extrema locaux de l'énergie. Les configurations localement stables ont été transférées dans nos calculs *ab initio* afin d'étudier leur stabilité : aucune autre configuration n'a été détectée.

### 7.2.3 Symétries des configurations d'auto-interstitiel

Les symétries des configurations d'auto-interstitiel sont reportées dans le tableau 7.1. La maille primitive considérée est hexagonale, elle possède les vecteurs de réseau :

$$\begin{pmatrix} a\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ a\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$$

et elle contient deux atomes par maille situés en  $(000)$  et  $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2})$  en coordonnées réduites.

	Symétrie	Groupe de symétrie	Coordonnées réduites des atomes
O	trigonal	$\bar{3}m1$	$(\frac{2}{3} -\frac{1}{3} \frac{1}{4})$
BO	hexagonal	$\bar{6}m2$	$(\frac{2}{3} -\frac{1}{3} 0)$
S	hexagonal	$\bar{6}m2$	$(0 0 \frac{1}{4})$
BS	orthorhombique	mm	$(0 0 -\frac{1}{4})$
			$(\frac{1}{3} 0 0)$
			$(-\frac{1}{3} 0 0)$
C	monoclinique	$2/m$	$(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \frac{1}{4})$
BC	orthorhombique	mm	$(\frac{1}{2} 0 0)$
T	trigonal	$3m$	$(0 0 \frac{1}{3})$
BT	trigonal	$3$	$(0 0 \frac{1}{2})$
$S_{<10\bar{1}0>}$	monoclinique	$2$	$(0,23 0 0,20)$
			$(-0,23 0 -0,20)$
$S'_{<10\bar{1}0>}$	monoclinique	$2$	$(0,33 0 0,15)$
			$(-0,33 0 -0,15)$
$C_{\{10\bar{1}1\}}$	monoclinique	$m$	$(\frac{1}{2} 0 -0,14)$
$S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$	monoclinique	$2/m$	$(0,11 0,11 0,22)$
			$(-0,11 -0,11 -0,22)$
Cb	monoclinique	$m$	$(\frac{1}{3} 0 \frac{1}{4})$

**Tab. 7.1 :** Symétries, groupes de symétrie et coordonnées des différentes configurations d'auto-interstitiel. Pour les configurations dumbbell ( $S$ ,  $BS$ ,  $S'_{<10\bar{1}0>}$ ,  $S_{<10\bar{1}0>}$  et  $S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$ ), le deuxième atome remplace l'atome situé en  $(0 0 0)$ .

## 7.3 Stabilité des auto-interstitiels

### 7.3.1 Stabilité en potentiel empirique

Les énergies de formation des auto-interstitiels obtenues avec les potentiels empiriques WM1 et AM3 sont reportées dans le tableau 7.2 et comparées avec d'autres résultats de potentiel empirique. Les configurations les plus stables avec WM1 et AM3 sont des nouvelles configurations, respectivement  $S_{<10\bar{1}0>}$ , très légèrement plus stable que  $S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$ , et Cb. Trois configurations sont instables avec WM1 : BT,  $S_{<10\bar{1}0>}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ; quatre configurations sont instables avec AM3 : C, T,  $S_{<10\bar{1}0>}$  et  $S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$ . A noter que selon les positions atomiques initiales utilisées, une configuration de haute énergie peut ne pas être retrouvée.

Plusieurs configurations ont approximativement la même énergie de formation de 4,20 eV avec WM1 :  $S'_{\langle 10\bar{1}0\rangle}$ ,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle}$ , BS et BC. Ces énergies sont dans la moyenne de celles obtenues par [92, 109] qui vont typiquement de 3,7 à 4,9 eV. Ce n'est pas le cas pour AM3 qui a été ajusté entre autres sur les énergies de formation *ab initio* de quelques configurations d'auto-interstitiel. Les énergies obtenues avec AM3 sont aux alentours de 3 eV, c'est à dire dans la moyenne de celles obtenues en *ab initio*. A noter toutefois la valeur importante de l'énergie de formation du défaut S, 3,65 eV, ce qui est en désaccord avec les résultats *ab initio* où S fait partie des configurations les plus stables.

Comme cela a déjà été vu dans le paragraphe 3.2.3, la stabilité relative et les énergies de formation des auto-interstitiels dépendent très fortement du potentiel et de ses paramètres ajustables. En conséquence, il est nécessaire de recourir à un modèle plus prédictif en effectuant des calculs de structure électronique *ab initio*.

	EAM [92]	FS [109]	WM1	AM3
O	4,62	4,13	4,35	2,88
BO	4,73	3,97	4,28	2,89
S	4,92	-	4,46	3,65
BS	-	3,77	4,20	2,87
C	4,52	3,96	4,21	(Cb)
BC	(BO)	3,75	4,20	2,87
T	(C)	-	4,43	(BT)
BT	-	3,98	(BC)	3,16
$S_{\langle 10\bar{1}0\rangle}$	-	-	$(S'_{\langle 10\bar{1}0\rangle})$	$(S'_{\langle 10\bar{1}0\rangle})$
$S'_{\langle 10\bar{1}0\rangle}$	-	-	4,20	2,86
$C_{\{10\bar{1}1\}}$	-	-	$(S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle})$	2,89
$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0\rangle}$	-	-	4,20	(Cb)
Cb	-	-	4,22	2,78

**Tab. 7.2 :** Energies de formation des auto-interstitiels dans Zr hc (en eV) en potentiel empirique : comparaison entre les résultats EAM de [92] et FS de [109] et nos résultats obtenus avec les potentiels empiriques WM1 et AM3. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses.

### 7.3.2 Stabilité à 97 atomes dans Ti, Zr et Hf hc

Le tableau 7.3 regroupe les volumes de relaxation et les énergies de formation des auto-interstitiels à 97 atomes dans Ti, Zr et Hf hc à pression constante. Des instabilités sont constatées pour trois configurations. La configuration BC tombe en BO dans Zr et Hf et en BS dans Ti ; la configuration T tombe en S dans Ti, Zr et Hf et la configuration BT est instable uniquement dans Ti et Hf à 97 atomes, elle tombe en BO.

L'énergie de formation d'un auto-interstitiel est en moyenne de 2,76 eV dans Ti, 3,44 eV dans Zr et 4,58 eV dans Hf. Cette augmentation des énergies de formation des auto-interstitiels entre Ti, Zr et Hf est beaucoup plus élevée que dans le cas de la lacune. Ce

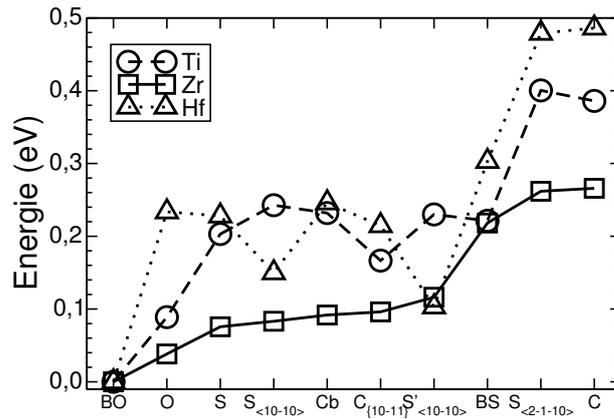
	$V_r$					$E_f$			
	Ti	Zr	Zr [112]	Hf		Ti	Zr	Zr [112]	Hf
O	0,93	1,24	1,16	1,55	O	2,63	3,25	2,84	4,57
BO	1,18	1,20	1,14	1,37	BO	2,54	3,21	2,88	4,33
S	0,99	0,90	0,96	1,24	S	2,74	3,28	3,01	4,56
BS	0,94	0,94	1,10	1,49	BS	2,76	3,43	2,95	4,63
C	0,85	1,14	1,13	1,53	C	2,92	3,47	3,08	4,82
BC	(BS)	(BO)		(BO)	BC	(BS)	(BO)		(BO)
T	(S)	(S)	(S)	(S)	T	(S)	(S)	(S)	(S)
BT	(BO)	1,29	1,18	(BO)	BT	(BO)	4,55	4,03	(BO)
$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,88	1,27		1,52	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	2,78	3,29		4,48
$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	1,07	1,22		1,51	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	2,77	3,32		4,43
$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$	0,98	0,87		1,55	$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$	2,94	3,47		4,81
$C_{\{10\bar{1}1\}}$	0,84	1,05		1,62	$C_{\{10\bar{1}1\}}$	2,71	3,30		4,55
Cb	1,02	1,39		1,53	Cb	2,77	3,30		4,58

**Tab. 7.3 :** Volumes de relaxation (en unité de volume atomique) et énergies de formation (en eV) des auto-interstitiels dans Ti, Zr et Hf hc à 97 atomes et à pression constante. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses. Les résultats issus de [112] ont été obtenus en ondes planes avec PW(2).

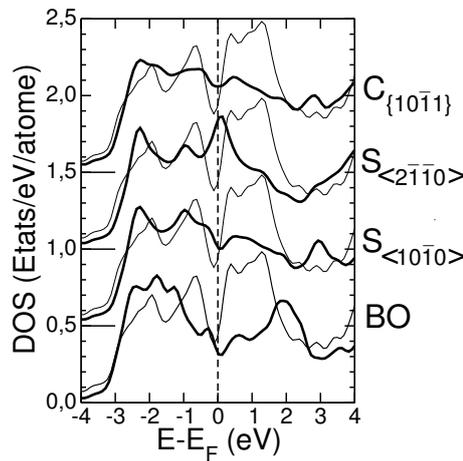
phénomène a déjà été constaté en *ab initio* dans les métaux de transition cc des groupes Vb et VIb par Nguyen-Manh *et al.* [173]. Les stabilités relatives des auto-interstitiels sont reportées sur la Fig. 7.5. La plus stable des configurations dans Ti, Zr et Hf à 97 atomes est la même, il s'agit de BO. Les deux configurations les moins stables,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  et C, sont aussi les mêmes. La stabilité relative des configurations intermédiaires est assez différente entre Ti, Zr et Hf. Nos nouvelles configurations d'auto-interstitiel font partie des configurations de basse énergie :  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  est la troisième configuration la plus stable dans Ti,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  est la quatrième configuration la plus stable dans Zr et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  est la deuxième configuration la plus stable dans Hf. Dans tout le reste de ce travail, nous allons nous intéresser uniquement à Zr hc.

Afin de mieux comprendre les différences entre les résultats issus de potentiel empirique et les résultats *ab initio*, nous avons calculé les densités d'états électroniques locales (LDOS) sur les auto-interstitiels. La Fig. 7.6 présente les LDOS sur les configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et BO. Nous observons une bonne corrélation entre énergie de formation et densité d'états au niveau de Fermi  $n(E_f)$ . Ainsi, le niveau de Fermi se trouve dans un creux très marqué de la LDOS pour  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et BO qui ont des faibles énergies de formation et dans une moindre mesure pour  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ . Le niveau de Fermi se trouve par contre dans un maximum local pour  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  qui est un point de col. Cette corrélation peut s'expliquer par un argument d'énergie de bande  $\int^{E_f} En(E)dE$  qui tend ainsi à stabiliser les configurations dont la LDOS présente un creux marqué au niveau de Fermi.

Les volumes de relaxation dans Zr avec SIESTA sont assez proches de ceux obtenus en ondes planes avec PW(2), les variations entre les valeurs PW(2) et SIESTA vont de



**Fig. 7.5 :** Stabilité relative des auto-interstitiels dans Ti, Zr et Hf hc à 97 atomes et à pression constante, les énergies de formation sont prises à partir de celle de la configuration BO qui est la plus stable.



**Fig. 7.6 :** Densités d'états électroniques locales (LDOS) des auto-interstitiels  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ,  $S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$ ,  $S_{<10\bar{1}0>}$  et BO dans Zr hc à 97 atomes. Le niveau de Fermi se trouve à  $E-E_F=0$ . Les traits en gras représentent les densités d'états des défauts alors que les traits plus fins représentent la densité d'états d'un atome du cristal parfait. Les densités d'états locales sont décalées verticalement de 0,5 eV.

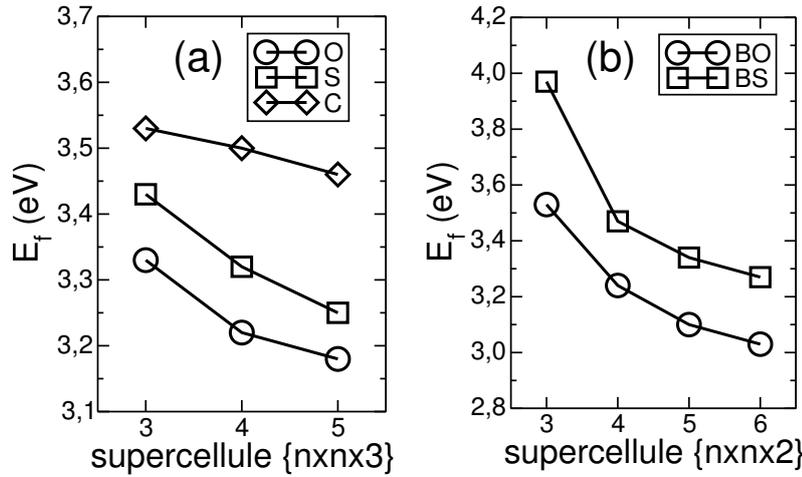
-0,16 à +0,11 volume atomique. Excepté pour S et  $S_{<2\bar{1}\bar{1}0>}$ , les volumes de relaxation augmentent entre Ti, Zr et Hf. Il n'y a pas de corrélation marquée entre la valeur des volumes de relaxation dans Ti, Zr et Hf. Par exemple, la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  a le volume de relaxation le plus faible dans Ti et le plus grand dans Hf. Cela pourrait indiquer que la valeur de ces volumes de relaxation n'est pas encore convergée en fonction de la taille de la supercellule. Les valeurs *ab initio* dans Zr hc sont plus grandes que la valeur expérimentale obtenue par diffusion diffuse de type Huang qui est de  $0,6 \pm 0,15$  volume atomique.

### 7.3.3 Influence de la taille et de la géométrie de la supercellule

Les études *ab initio* précédentes sur les auto-interstitiels dans Zr hc sont basées uniquement sur des calculs à 37 et 97 atomes avec une maille primitive hexagonale [36, 112, 114]. Comme nous allons le voir, une supercellule de 97 atomes n'est pas suffisante pour obtenir un modèle énergétique prédictif comme cela a déjà été souligné [114]. Afin d'accélérer la convergence de l'énergie en fonction de la taille de la supercellule, nous allons voir qu'il est judicieux d'adapter le choix de la maille primitive et de la géométrie de la supercellule à chaque configuration. Notre démarche est la suivante. D'une part, nous avons étudié la dépendance des énergies de formation en fonction de la taille des supercellules construites à partir d'une maille primitive hexagonale et atteignant 101, 145 et 151 atomes. D'autre part, des calculs à 97 atomes ont été effectués mais avec deux mailles primitives différentes et des géométries de supercellule variées.

La variation de l'énergie de formation des configurations d'auto-interstitiel O, S, C, BO et BS en fonction de la taille de la supercellule, construite à partir d'une maille primitive hexagonale, est reportée sur la Fig. 7.7. Les configurations instables BC et T n'ont pas été étudiées davantage dans ce chapitre. Sur la Fig. 7.7(a), les tailles de supercellule vont de 55 à 151 atomes pour les configurations non basales et sur la Fig. 7.7(b) elles vont de 37 à 145 atomes pour les configurations basales. Les énergies de formation sont reportées en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$  où  $z=3$  en (a) et  $z=2$  en (b). La dépendance de l'énergie en fonction de la taille de la supercellule dans la direction  $\vec{c}_z$ , le long de l'axe  $c$  du cristal, a été étudiée pour chaque configuration. Il apparaît que les configurations non basales (resp. basales) ont leur énergie de formation bien convergée pour  $z=3$  (resp.  $z=2$ ) avec une différence d'énergie ne dépassant pas 0,02 eV entre une taille de supercellule avec  $z=3$  (resp.  $z=2$ ) et une supercellule donnant une valeur de l'énergie convergée pour  $z=5$  (resp.  $z=3$ ). Sur la Fig. 7.7(a), les différences d'énergie de formation pour les configurations O, S et C entre les deux plus grandes supercellules, à 97 et 151 atomes, sont d'environ 0,04, 0,07 et 0,04 eV, respectivement. Sur la Fig. 7.7(b), ces différences sont d'environ 0,07 eV pour les configurations BO et BS entre des tailles de supercellule contenant 101 et 145 atomes. Ces différences sont trop importantes pour pouvoir affirmer que les énergies de formation sont convergées en fonction de la taille de la supercellule. Cela implique que des calculs avec  $N > 151$  (resp.  $N > 145$ ) atomes sont nécessaires pour obtenir un modèle énergétique prédictif avec une maille primitive hexagonale dans Zr hc pour les configurations non basales (resp. basales).

L'influence de la maille primitive et de la géométrie de la supercellule sur les énergies de formation des auto-interstitiels est représentée sur la Fig. 7.8. Ce graphique présente les énergies de formation des configurations BO et BS obtenues à 97 atomes mais avec des supercellules ayant des géométries différentes, voir Fig. 7.9. Ces énergies dépendent très fortement de la géométrie de la supercellule. Les énergies de formation pour BS (resp. BO) vont de 3,14 à 3,82 eV (resp. 2,97 à 3,22 eV) en fonction de la supercellule. Pour BS, l'énergie de formation dépend de la maille primitive mais aussi de l'orientation de cette configuration dumbbell. Ainsi, pour nos calculs sur les auto-interstitiels le nombre d'atomes  $N$  n'est pas plus important que la géométrie de notre système : maille primitive

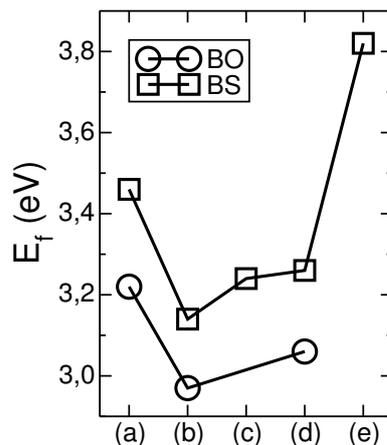


**Fig. 7.7 :** Variation de l'énergie de formation des auto-interstitiels O, S, C, BO et BS en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$ , basée sur une maille primitive hexagonale, à volume par atome constant dans Zr hc. Les calculs ont été effectués sur (a) : les configurations non basales avec 55, 97 et 151 atomes pour respectivement  $n=3, 4, 5$  et sur (b) : les configurations basales avec 37, 65, 101 et 145 atomes pour respectivement  $n=3, 4, 5, 6$  (b).

utilisée pour construire la supercellule et orientation du défaut.

Ces variations d'énergie sont la conséquence des interactions entre le défaut et ses images, dues à l'utilisation de conditions aux limites périodiques. L'énergie de formation d'un défaut dans une supercellule de  $N$  atomes peut être définie comme la somme de son énergie de formation lorsqu'il est isolé et des énergies d'interaction entre le défaut et ses images. Pour réduire ces interactions, plusieurs solutions sont possibles. D'une part, les calculs peuvent être effectués avec un très grand nombre d'atomes. C'est le cas dans les calculs en potentiel empirique où le nombre d'atomes  $N$  varie typiquement de  $10^4$  à  $10^5$ . Cependant, les ressources informatiques dont nous disposons et les codes de calcul ne nous permettent pas d'effectuer des calculs *ab initio* avec un très grand nombre d'atomes. Typiquement  $N$  varie entre 100 et 250 atomes en fonction de l'élément étudié et de la complexité de sa structure électronique. D'autre part, les interactions entre les auto-interstitiels et leurs images peuvent être réduites en choisissant des supercellules adaptées à la géométrie du champ de déplacement induit par le défaut dans le matériau. Enfin, une étude sur l'interaction élastique entre le défaut et ses images peut être effectuée afin de prédire la variation des énergies de formation en fonction de la taille des supercellules et obtenir ainsi une bonne estimation de ces énergies. Dans ce travail, nous avons combiné les deux premières solutions en effectuant des calculs avec jusqu'à 385 atomes et avec des géométries de supercellule adaptées (maille primitive et orientation du défaut)<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>A noter que nous avons aussi travaillé sur les énergies d'interaction élastique entre auto-interstitiels sans obtenir de résultats concluants.



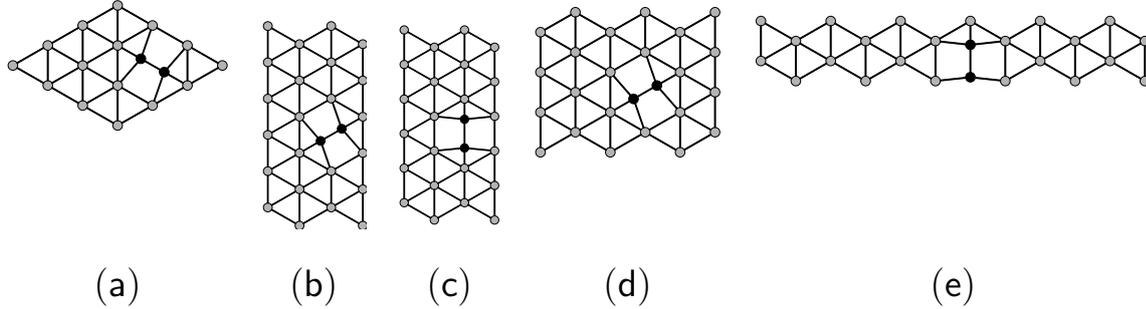
**Fig. 7.8** : Energies de formation des auto-interstitiels BO et BS à 97 atomes avec des supercellules différentes à volume par atome constant ; (a) représente des énergies obtenues avec une supercellule  $\{4 \times 4 \times 3\}$  basée sur une maille primitive hexagonale, (b), (c), (d) et (e) représentent des énergies obtenues avec des supercellules respectivement de taille  $\{2 \times 6 \times 2\}$ ,  $\{2 \times 6 \times 2\}$ ,  $\{3 \times 4 \times 2\}$  et  $\{6 \times 2 \times 2\}$  basées sur une maille primitive orthorhombique (voir Fig. 7.9). Pour (c) et (e) le dumbbell BS est aligné selon le vecteur  $\vec{c}_y$  de la maille primitive (voir Fig. 5.4) et pour (b) et (d) l'angle entre le dumbbell BS et le vecteur  $y$  est de 60 degrés.

### 7.3.4 Champs de déplacement et choix de la maille primitive

Afin de choisir la supercellule la mieux adaptée à chaque défaut, une étude systématique sur les champs de déplacement induits par les auto-interstitiels a été effectuée<sup>4</sup>. Deux exemples sont reportés sur la Fig. 7.10. La configuration BS est représentée en (a) et la configuration C en (b). Pour BS, la direction où les déformations sont maximales est celle qui passe par le dumbbell. La distance entre les deux atomes du dumbbell est plus grande que celle entre ces atomes et leur premier voisin, ce qui est assez inhabituel. Le champ de déplacement pour la configuration C n'est pas purement unidimensionnel comme c'est le cas pour l'auto-interstitiel crowdion  $\langle 111 \rangle$  dans les structures cc. Ce défaut a en effet une configuration en arborescence comme le montre la Fig. 7.10(b).

Une coordination octaédrique (O) implique que le défaut se trouve au milieu de trois couples d'atomes troisièmes voisins (voir Fig. 3.1). La configuration O peut ainsi être vue comme une configuration de « crowdion triple » avec un champ de déplacement en trois dimensions, similaire à celui observé pour C mais dans trois directions équivalentes. Pour la configuration basale octaédrique (BO), les déformations sont principalement contenues dans le plan de base. Le défaut est au centre d'un triangle équilatéral dont les côtés indiquent les trois directions équivalentes où les déformations sont les plus importantes. Pour la configuration S, le plan basal entre les deux atomes du dumbbell est moins déformé que ceux situés au-dessus et en-dessous du dumbbell. Le champ de déplacement

<sup>4</sup>Les tenseurs des contraintes de chaque configuration d'auto-interstitiel sont présentés dans l'Annexe F.



**Fig. 7.9 :** Représentation schématique des configurations BS mentionnées sur la Fig. 7.8 (projections dans le plan de base). Les deux atomes du dumbbell BS sont représentés en noir.

induit par ce défaut est assez similaire à celui observé pour la configuration O mais il est symétrique par rapport au plan basal situé au centre du dumbbell. Les champs de déplacement des configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont relativement sphériques, ils ne sont pas particulièrement favorisés dans la direction  $c$  du cristal contrairement à celui de O et de S. Pour  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , les principales déformations se trouvent dans le plan pyramidal  $\Pi_1$  dans lequel ce défaut est contenu et dans le plan basal.

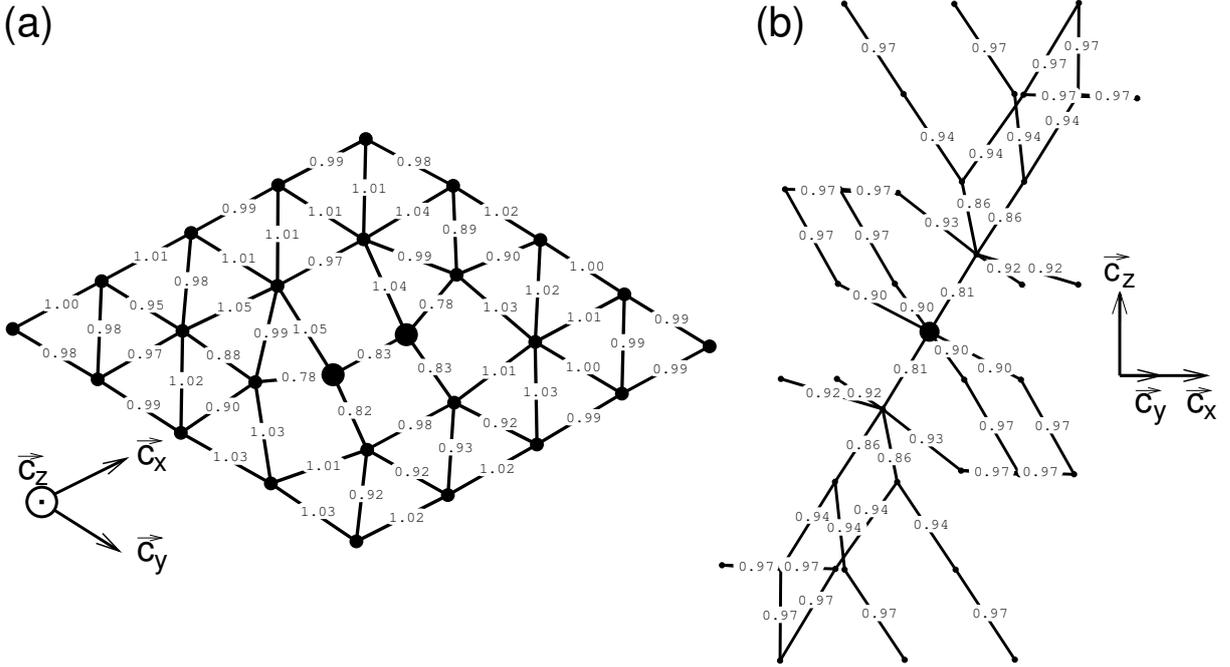
Après avoir analysé tous les champs de déplacement, nous avons choisi une supercellule adaptée pour chaque défaut. Ainsi, les configurations O, S, C,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  ont été étudiées avec des mailles primitives hexagonale et rhomboédrique ; les configurations BO, BS et BT ont été étudiées avec des mailles primitives hexagonale et orthorhombique et la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  a été étudiée avec uniquement une maille primitive hexagonale.

### 7.3.5 Convergence des énergies de formation *ab initio*

#### Configuration BO

La Fig. 7.11 représente la variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel BO en fonction de la taille de la supercellule, basée sur une maille primitive orthorhombique, dans Zr hc à volume par atome constant (V) et à pression constante (P). La convergence de l'énergie en fonction de la taille de la supercellule dans la direction  $\vec{c}_z$  a déjà été étudiée pour BO avec une maille primitive hexagonale. La surestimation de l'énergie de formation à volume par atome constant (resp. à pression constante) est d'environ 0,02 eV (resp. 0,01 eV) pour une supercellule  $\{x \times y \times z\}$  avec  $z=2$  par rapport à une supercellule avec une valeur de  $z$  faisant converger l'énergie de formation de BO dans cette direction.

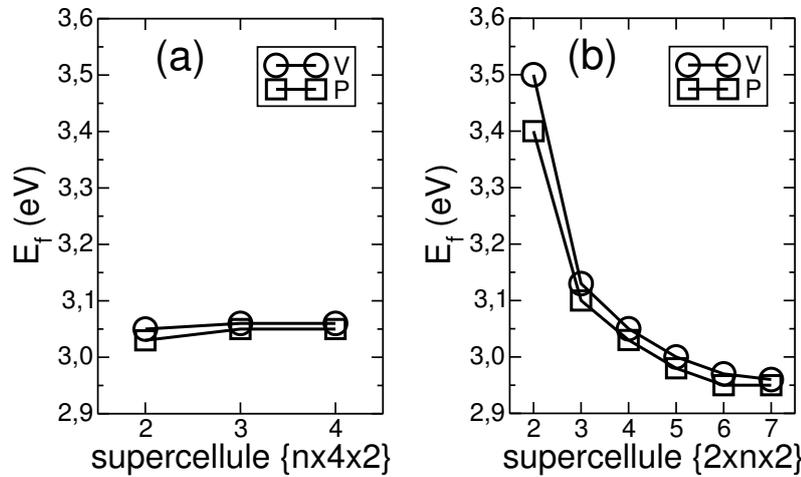
La convergence de l'énergie en fonction de la la taille de la supercellule dans la direction  $\vec{c}_x$  (resp.  $\vec{c}_y$ ) avec une maille primitive orthorhombique est reportée sur la Fig. 7.11(a)



**Fig. 7.10 :** Représentations schématiques des configurations d’auto-interstitiel relaxées BS et C dans Zr hc. La configuration BS est représentée en (a) dans le plan basal et la configuration C est représentée en (b). Les auto-interstitiels sont représentés par les atomes avec un large diamètre et la valeur des distances interatomiques est indiquée sur les liaisons (en unité de paramètre de maille). Les vecteurs de la maille primitive hexagonale sont indiqués par  $\{\vec{c}_x \times \vec{c}_y \times \vec{c}_z\}$ .

(resp. (b)) avec des supercellules contenant 65 à 129 atomes (resp. 33 à 113 atomes). Sur la Fig. 7.11(a), l’énergie de formation est identique pour des supercellules de taille  $\{3 \times 4 \times 2\}$  et  $\{4 \times 4 \times 2\}$ , elle est donc bien convergée dans la direction  $\vec{c}_x$  pour  $x=3$ . Sur la Fig. 7.11(b), l’énergie de formation est identique pour des supercellules de taille  $\{2 \times 6 \times 2\}$  et  $\{2 \times 7 \times 2\}$  à pression constante et avec une différence de 0,01 eV à volume par atome constant. Cela nous permet d’en déduire qu’elle est bien convergée dans la direction  $\vec{c}_y$  pour  $y=6$ .

Pour résumer, l’énergie de formation de la configuration BO est bien convergée avec une supercellule de taille  $\{3 \times 6 \times 2\}$  (145 atomes) basée sur une maille primitive orthorhombique. Un calcul avec cette taille de supercellule donne une énergie de formation de 2,99 eV à volume par atome constant (resp. 2,98 eV à pression constante). Quelques corrections sont nécessaires. A volume par atome constant, l’énergie de formation a été surestimée de 0,01 eV ( $y=6$  au lieu de  $y=7$  faisant converger l’énergie) et de 0,02 eV ( $z=2$  au lieu de  $z=3$  faisant converger l’énergie). A pression constante, l’énergie de formation a été surestimée de 0,01 eV ( $z=2$  au lieu de  $z=3$  faisant converger l’énergie). En conclusion, une estimation précise de l’énergie de formation de BO convergée en fonction de la taille de la supercellule peut être effectuée, elle est à peu près la même à volume par atome constant et à pression constante et vaut respectivement 2,96 et 2,97 eV.



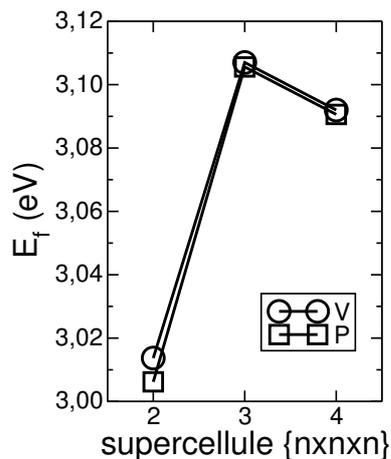
**Fig. 7.11** : Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel BO en fonction de la taille de la supercellule basée sur une maille primitive orthorhombique dans Zr hc. Les calculs ont été effectués avec (a) : une supercellule de taille  $\{n \times 4 \times 2\}$  et 65, 97 et 129 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4$  et (b) une supercellule de taille  $\{n \times 4 \times 2\}$  et 33, 49, 65, 81, 97 et 113 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4, 5, 6, 7$ ;  $V$  représente des calculs effectués à volume par atome constant et  $P$  des calculs effectués à pression constante.

### Configuration O

La Fig. 7.12 représente la variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel O en fonction de la taille de la supercellule, basée sur une maille primitive rhomboédrique, dans Zr hc à volume par atome constant (V) et à pression constante (P). Les énergies de formation à volume par atome constant et à pression constante sont approximativement égales. Les différences d'énergie entre les deux plus grandes supercellules, à 163 et 385 atomes, sont inférieures à 0,02 eV (environ 0,015 eV). Ainsi, l'énergie de formation de la configuration O est bien convergée avec une supercellule de taille  $\{4 \times 4 \times 4\}$  basée sur une maille primitive rhomboédrique et vaut 3,08 eV, comprenant une correction de 0,01 eV due au fait que l'énergie à 163 atomes n'est pas strictement celle obtenue à 385 atomes.

### Configuration $C_{\{10\bar{1}1\}}$

La Fig. 7.13 représente la variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$ , basée sur une maille primitive hexagonale, dans Zr hc à volume par atome constant, dans les directions  $\vec{c}_x$ ,  $\vec{c}_y$  et  $\vec{c}_z$ . Le plan pyramidal  $\Pi_1$  dans lequel ce défaut est contenu a été choisi parallèle au vecteur  $x$  de la maille primitive (voir Fig. 5.4(a)). Les déformations dans la direction  $\vec{c}_x$  vont ainsi être plus importantes que celles dans la direction  $\vec{c}_y$ . Nous pouvons effectuer



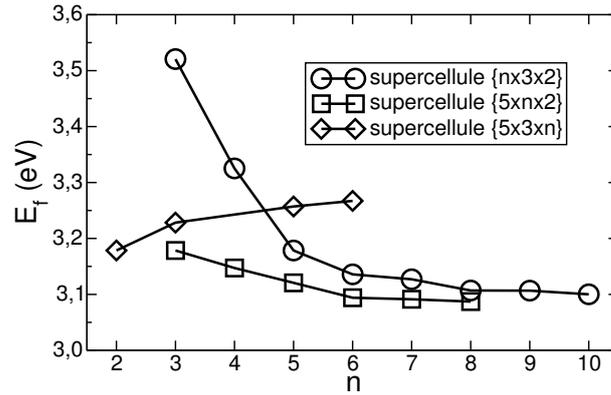
**Fig. 7.12 :** Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel O en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$  basée sur une maille primitive rhomboédrique dans Zr hc. Les calculs ont été effectués avec 49, 163 et 385 atomes pour respectivement  $n=2, 3, 4$ ; V représente des calculs effectués à volume par atome constant et P des calculs effectués à pression constante.

un calcul avec une supercellule de taille  $\{5 \times 3 \times 2\}$  (61 atomes) qui nous donne une énergie de formation de 3,18 eV. La Fig. 7.13 indique que l'énergie de formation est bien convergée avec des supercellules de taille  $\{n \times 3 \times 2\}, \{5 \times n \times 2\}$  et  $\{5 \times 3 \times n\}$  pour respectivement  $n=10, 8, 6$ . Trois corrections sont nécessaires pour obtenir une estimation précise de l'énergie de formation de  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , les différences d'énergie entre une supercellule  $\{5 \times 3 \times 2\}$  et les supercellules  $\{10 \times 3 \times 2\}$ ,  $\{5 \times 8 \times 2\}$  et  $\{5 \times 3 \times 6\}$  étant respectivement de -0,08, -0,09 et +0,09 eV. Ainsi, l'énergie de formation de  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  a été estimée à 3,10 eV.

### Autres configurations

L'énergie de formation de BS a été calculée de la même manière que pour BO et l'énergie de formation de S,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  a été calculée de la même manière que pour O. Les configurations C et BT ont été trouvées instables. Les énergies de formation sont reportées dans le tableau 7.4 et des comparaisons avec les résultats obtenus à 97 atomes et avec le potentiel empirique AM3 sont reportées sur la Fig. 7.14.

La configuration BO est la plus stable avec une énergie de formation de 2,96 eV. Elle est suivie par un ensemble de six configurations assez proches en énergie, leurs énergies de formation allant de 3,08 à 3,24 eV. Les incertitudes dues à nos analyses sur la convergence des énergies de formation ne dépassent pas  $\pm 0,05$  eV. Cela implique que nous ne pouvons pas raisonnablement conclure sur la stabilité relative des configurations O,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , S, BS,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . Cependant notre travail permet de conclure que la configuration basale BO est très certainement la plus stable à température nulle en *ab initio*. D'autre part, ce travail nous a permis d'étudier de manière préliminaire la formation des di-interstitiels dans Zr hc (voir Annexe G).



**Fig. 7.13 :** Variation de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  en fonction de la taille de la supercellule  $\{x \times y \times z\}$  basée sur une maille primitive hexagonale dans Zr hc à volume par atome constant. Les calculs ont été effectués avec 37, 49, 61, 73, 85, 97, 109 et 121 atomes pour des supercellules de taille  $\{n \times 3 \times 2\}$  avec respectivement  $n=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$ ; ils ont été effectués avec 61, 81, 101, 121, 141 et 161 atomes pour des supercellules de taille  $\{5 \times n \times 2\}$  avec respectivement  $n=3, 4, 5, 6, 7, 8$ ; ils ont été effectués avec 61, 91, 151 et 181 atomes pour des supercellules de taille  $\{5 \times 3 \times n\}$  avec respectivement  $n=2, 3, 5, 6$ .

(a) Configurations stables

	O	BO	S	BS	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$C_{\{10\bar{1}1\}}$
$E_f$	3,08	2,96	3,13	3,17	3,23	3,24	3,10

(b) Configurations instables

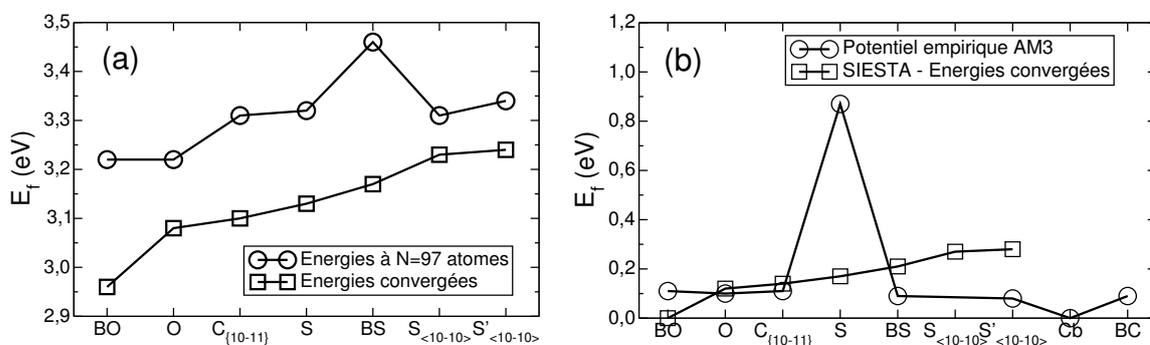
	C	BC	T	BT	$S_{\langle 2\bar{1}10 \rangle}$	Cb
tombe en	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	BO	S	BO	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$

**Tab. 7.4 :** (a) : Energies de formation des auto-interstitiels convergées en fonction de la taille de la supercellule dans Zr hc (en eV) à volume par atome constant avec le code SIESTA en GGA. Les énergies obtenues à pression constante sont très proches avec des différences ne dépassant pas 0,01 eV; (b) : instabilités des auto-interstitiels dans Zr hc à volume par atome constant et à pression constante. Les configurations instables tombent dans celles notées entre parenthèses.

Des calculs d'énergie libre électronique ont été effectués sur les différentes configurations d'auto-interstitiel à 97 atomes afin de connaître l'influence de la température électronique sur les énergies de formation. A 1000 K les variations des énergies de formation ne dépassent pas  $\pm 0,02$  eV par rapport aux énergies obtenues à température nulle. A 1500 K, les énergies de formation obtenues à 0 K diminuent jusqu'à  $-0,06$  eV. En conséquence nous n'avons pas constaté d'effet significatif de la température électronique sur les énergies de formation des auto-interstitiels.

Parmi les sept configurations stables, trois d'entre elles n'avaient jamais été étudiées

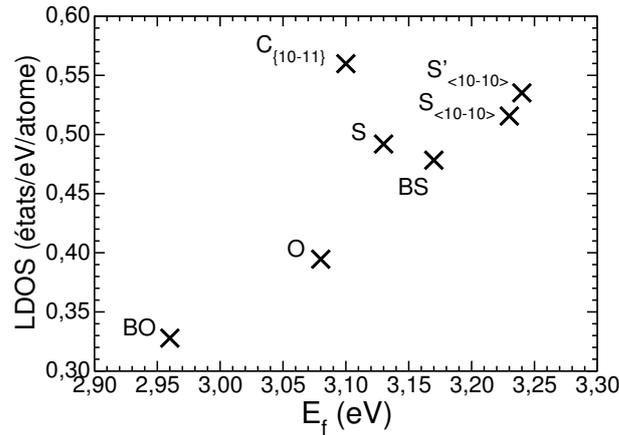
en simulation numérique. Les énergies convergées en fonction de la taille de la supercellule sont plus basses que les énergies à 97 atomes (voir Fig. 7.14) en moyenne de 0,18 eV. La stabilité relative des auto-interstitiels n'est pas la même dans les deux situations. Ainsi à 97 atomes BO n'est pas plus stable que O et les configurations  $S_{<10\bar{1}0>}$  et  $S'_{<10\bar{1}0>}$  sont plus stables que BS. Les stabilités relatives ne sont pas non plus les mêmes entre SIESTA et le potentiel empirique AM3 qui est ajusté entre autres sur des énergies de formation d'auto-interstitiels en *ab initio*. Un désaccord important est relevé pour la configuration S, comme pour les configurations Cb et BC qui sont instables avec SIESTA. Les autres énergies de formation avec AM3 ont approximativement la même valeur à 0,02 eV près, contrairement à SIESTA où cet écart est plus important, 0,28 eV entre BO et  $S'_{<10\bar{1}0>}$ . Le potentiel empirique AM3 reste toutefois satisfaisant pour les énergies de formation des auto-interstitiels et leur stabilité relative, excepté pour la configuration S.



**Fig. 7.14 :** Énergies de formation *ab initio* des auto-interstitiels convergées en fonction de la taille des supercellules et (a) : à 97 atomes, (b) : issues du potentiel empirique AM3. Les calculs *ab initio* ont été effectués avec le code SIESTA à volume par atome constant et ceux à 97 atomes ont été effectués avec une maille primitive hexagonale.

Une bonne corrélation entre stabilité et structure de la LDOS peut être observée sur la Fig. 7.15. Cette figure représente la valeur des LDOS sur le niveau de Fermi des configurations d'auto-interstitiel métastables à 97 atomes en fonction de leur énergie de formation convergée. Plus le creux de la LDOS est marqué au niveau de Fermi, *i.e.* plus la valeur de la LDOS est faible, plus la stabilité de la configuration d'auto-interstitiel est importante. Il existerait ainsi une relation quasi-linéaire entre la valeur de la LDOS au niveau de Fermi et la valeur de l'énergie de formation de l'auto-interstitiel considéré.

Nos résultats peuvent maintenant être confrontés avec les données expérimentales. La diffusion diffuse de type Huang indique qu'il ne peut *a priori* pas y avoir uniquement des configurations basales BO dans Zr hc. Dans notre étude, BO est la configuration la plus stable mais cela n'exclut pas la présence des configurations O,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , S, BS,  $S_{<10\bar{1}0>}$  et  $S'_{<10\bar{1}0>}$  qui sont très proches en énergie. Il serait en outre intéressant d'effectuer un calcul de diffusion Huang sur l'ensemble des configurations d'auto-interstitiel présentées dans ce travail [174] afin de comparer ces résultats avec ceux issus des expériences. Nous pouvons



**Fig. 7.15 :** Densités d'états électroniques locales (LDOS) des auto-interstitiels à 97 atomes, calculées sur le niveau de Fermi, en fonction de leur énergie de formation convergée dans Zr hc. Pour les auto-interstitiels de type dumbbell (S, BS,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ), la valeur de la LDOS sur le niveau de Fermi est égale pour les deux atomes du dumbbell.

avoir une première indication du caractère plus ou moins isotrope du champ élastique de relaxation en calculant le tenseur des contraintes à volume constant. Ces résultats sont présentés dans l'Annexe F.

Dans les expériences de frottement interne, seules les configurations possédant une symétrie orthorhombique, monoclinique ou triclinique peuvent être détectées et la symétrie monoclinique semble être celle qui correspond la mieux aux résultats obtenus. Notre travail montre que quatre configurations métastables peuvent être détectées :  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  (symétrie monoclinique) et BS (symétrie orthorhombique), les trois premières configurations étant *a priori* les mieux placées pour correspondre aux résultats expérimentaux. Ces configurations peuvent aussi se réorienter sans migrer comme le prévoient les expériences. Il nous faut maintenant étudier les différentes réorientations possibles et la mobilité de ces configurations car les expériences de frottement interne indiquent que l'auto-interstitiel détecté se réoriente avec des énergies d'environ 0,17 et 0,27 eV et migre en trois dimensions avec une énergie d'environ 0,3 eV.

## 7.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons mis en évidence trois nouvelles configurations d'auto-interstitiel métastables de basse énergie,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , et deux nouvelles configurations instables,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  et Cb, qui peuvent toutes se déduire des configurations de haute symétrie par des brisures de symétrie. La configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  est contenue dans un plan pyramidal de type  $\Pi_1$ . Contrairement aux configurations déjà répertoriées,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  pourraient être compatibles avec les expériences de frottement interne : elles ont une symétrie monoclinique et peuvent se réorienter sans migrer. Ces cinq nouvelles configurations ont été retrouvées en *ab initio* dans Ti et Hf hc avec SIESTA

et dans Zr hc en ondes planes avec PW(1). En potentiel empirique,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  est instable mais les quatre autres configurations sont retrouvées métastables avec au moins l'un des potentiels empiriques WM1 et AM3.

Les énergies de formation des auto-interstitiels augmentent fortement entre Ti, Zr et Hf. La stabilité relative des auto-interstitiels à 97 atomes dans ces trois métaux présente quelques similitudes comme le fait que BO soit toujours la plus stable des configurations. Afin d'obtenir des énergies convergées en fonction de la taille de la supercellule, il est pertinent de choisir la géométrie de la supercellule en fonction du champ de déplacement induit par le défaut, ce que nous avons fait. Les énergies de formation obtenues nous permettent de connaître la stabilité de chaque défaut, différente de celle à 97 atomes. Dans Zr hc, la configuration BO est la plus stable avec une énergie de formation de 2,96 eV. Les configurations C, BC, T, BT,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  et Cb sont instables. L'auto-interstitiel BO est suivi par un ensemble de six configurations O,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , S, BS,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec des énergies de formation allant de 3,08 à 3,24 eV. En estimant les incertitudes sur les énergies de formation dues à nos études de convergence à  $\pm 0,05$  eV, nous ne pouvons pas conclure raisonnablement sur la stabilité relative de ces six dernières configurations. Cependant, la configuration basale BO devrait être la plus stable à température nulle.

Afin d'obtenir une meilleure compréhension du phénomène de croissance sous irradiation, il nous reste maintenant à étudier la mobilité des auto-interstitiels. Par ailleurs, l'auto-interstitiel détecté en frottement interne migre en trois dimensions avec une énergie d'environ 0,3 eV. L'étude de la mobilité de nos trois candidats potentiels,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , nous permettra de savoir quel est celui qui est observé dans ces expériences.



# Chapitre 8

## Mobilité des auto-interstitiels

### 8.1 Introduction

Connaissant les différentes configurations possibles des auto-interstitiels et leurs stabilités relatives dans Zr hc, nous allons maintenant étudier les chemins permettant de passer d'une configuration à l'autre, ces chemins pouvant ou non contribuer aux mécanismes de migration de l'auto-interstitiel.

Le modèle de croissance sous irradiation le plus communément admis est basé sur la différence d'anisotropie de diffusion des défauts ponctuels (D.A.D.). Christien et Barbu ont montré que ce modèle reproduisait bien la croissance expérimentale du zirconium si on utilise comme données d'entrée des résultats de potentiel empirique qui indiquent une diffusion isotrope pour la lacune et anisotrope pour les auto-interstitiels, ceux-ci migrant plus rapidement dans le plan basal en-dessous de 1000 K. En *ab initio*, la lacune diffuse plus rapidement dans le plan basal, ce qui va dans le sens contraire à celui nécessaire pour expliquer avec le modèle D.A.D. la croissance observée dans Zr hc. Il est donc important d'étudier la migration *ab initio* des auto-interstitiels afin de savoir si leur éventuelle anisotropie pourrait contrebalancer celle des lacunes.

Il s'agit aussi pour nous de découvrir quel est le ou les auto-interstitiels observés dans les expériences de frottement interne. Nos trois candidats potentiels sont  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  en raison de leur symétrie monoclinique et des réorientations qu'ils peuvent effectuer sans migrer, comme c'est le cas pour l'auto-interstitiel observé dans l'expérience. Le calcul de leurs barrières de migration et de réorientation devrait permettre de pouvoir identifier le ou les défauts détectés dans ces expériences.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord étudier les différentes barrières d'énergie possibles entre les différentes configurations d'auto-interstitiel. L'influence de la taille de la supercellule est prise en compte en effectuant des calculs de barrières de migration à 37, 97 et 145 atomes. Cela va nous permettre d'en déduire quels sont les mécanismes de migration basaux et non basaux qui sont les plus favorisés en effectuant une estimation systématique de la hauteur des cols pour un nombre d'atomes  $N=\infty$ . Une éventuelle anisotropie, ou isotropie, de diffusion va pouvoir alors être constatée. Afin de conforter nos résultats *ab initio* à température nulle, des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* ont été effectuées. Cela va nous permettre d'une part d'effectuer une exploration systé-

matique du paysage énergétique des auto-interstitiels, afin de découvrir éventuellement d'autres nouvelles configurations ou mécanismes de saut. D'autre part, d'éventuels effets de la température finie vont pouvoir être étudiés. L'optimisation et le choix de nos paramètres de calcul sont présentés. Ensuite, une analyse des différents chemins de migration empruntés par le défaut est exposée et ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en statique. L'effet de la température sur le paysage énergétique des auto-interstitiels est examiné. Finalement, ce chapitre se termine par une étude sur l'influence de nos résultats *ab initio* sur la compréhension actuelle des mécanismes de diffusion des défauts ponctuels dans Zr hc. Une discussion sur la croissance sous irradiation, à la lumière de ces nouveaux résultats, est présentée ainsi qu'une explication concernant les signaux détectés en frottement interne.

## 8.2 Etude *ab initio* statique

### 8.2.1 Méthodologie

Nos calculs de barrières de migration ont été effectués avec la méthode de la relaxation sous contrainte ou « drag method », qui est décrite au chapitre 4. Ils ont généralement été réalisés à 37 puis à 97 atomes, avec des supercellules de taille respective  $\{3 \times 3 \times 2\}$  et  $\{4 \times 4 \times 3\}$  basées sur une maille primitive hexagonale. Les cols directs partant de BO, la configuration qui ressort comme étant la plus stable dans nos calculs, à 37 et 97 atomes ont ensuite été calculés à 145 atomes avec des supercellules basées sur une maille primitive orthorhombique. Les énergies de formation des configurations basales BO et BS convergent plus rapidement que celles des configurations O et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  selon l'axe  $c$ . Nous avons donc choisi des supercellules de taille  $\{3 \times 6 \times 2\}$  pour la migration basale entre BO et BS et de taille  $\{2 \times 6 \times 3\}$  pour les migrations entre BO et les configurations O et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ .

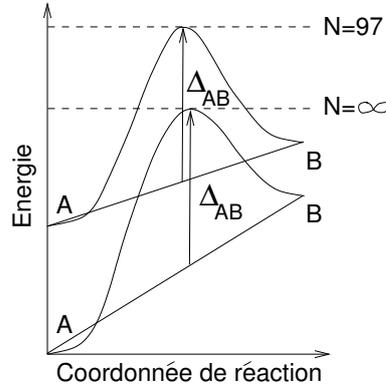
Les énergies de formation des auto-interstitiels à  $N=97$  atomes sont plus élevées que les valeurs à  $N=\infty$ <sup>1</sup> d'en moyenne  $\sim 0,2$  eV. Les stabilités relatives ne sont pas non plus les mêmes. Ces différences influencent nettement la hauteur des cols de migration. Afin d'effectuer une étude quantitative sur la mobilité des auto-interstitiels, il faut tenir compte de ces différences d'énergie et ne pas se limiter à considérer des cols de migration à 97 ou 145 atomes. Nous avons ainsi besoin de recourir à un modèle permettant de donner une bonne estimation de la hauteur des cols de migration pour  $N=\infty$ . Pour cela, nous nous sommes basés sur un modèle de type cinétique d'Ising [175–178]. L'estimation de la hauteur du col pour une migration entre une configuration A vers une configuration B est donnée par

$$E_m^\infty = \frac{1}{2} \left( E_{fB}^\infty - E_{fA}^\infty \right) + \Delta_{AB} \quad (8.1)$$

où  $E_{fB}^\infty$  et  $E_{fA}^\infty$  sont les énergies de formation des configurations B et A pour  $N=\infty$ ,  $\Delta_{AB}$  représente la hauteur entre le col de migration et le segment joignant la configuration A et la configuration B, voir Fig. 8.1. Nous avons fait l'hypothèse que  $\Delta_{AB}$  ne dépendait pas de la taille du système. Cette hypothèse revient à supposer que l'effet de taille au col est

<sup>1</sup>après convergence de l'énergie en fonction de la taille de la supercellule

égal à la moyenne des effets de taille en A et B.



**Fig. 8.1** : Représentation schématique de  $\Delta_{AB}$  pour notre modèle de type cinétique d'Ising;  $\Delta_{AB}$  est supposé ne pas dépendre de la taille du système, ici pour  $N=97$  atomes et  $N=\infty$ .

### 8.2.2 Barrières de migration des auto-interstitiels

Les hauteurs des barrières de migration calculées entre les configurations stables sont présentées dans le tableau 8.1<sup>2</sup>. Les chemins empruntés par le défaut ont été choisis comme étant les plus directs possible, avec une distance minimale entre les configurations initiale et finale<sup>3</sup>. Les cols de migration ne sont néanmoins pas toujours directs, ils passent alors par des configurations intermédiaires. Les nouvelles configurations d'auto-interstitiel sont retrouvées régulièrement parmi ces configurations intermédiaires, par exemple entre BO et S ou entre O et BS.

D'autre part la hauteur des cols est très influencée par le nombre d'atomes  $N$  dans la supercellule. Par exemple, en raison des écarts sur les énergies de formation de  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et de BS, qui sont de 0,50, 0,12 et 0,07 eV pour  $N=37, 97, \infty$ , les hauteurs du col entre ces configurations sont respectivement de 0,52, 0,20 et 0,08 eV.

Nous avons vérifié que  $\Delta_{AB}$  variait peu en fonction de la taille du système. Par exemple, pour la migration basale entre BO et BS,  $\Delta_{AB}$  vaut 0,08, 0,12, 0,12 et 0,13 eV pour respectivement  $N=37, 97, 145, \infty$  (voir plus loin, Fig. 8.3, en considérant un col plat à  $N=37$

<sup>2</sup>Afin que ce tableau soit complet, les énergies de migration concernant la configuration intermédiaire  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  lors des migrations  $BO \leftrightarrow S$  et  $O \leftrightarrow S$  sont à rajouter (la configuration  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  est instable, elle tombe en  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , mais elle peut se stabiliser à 37 et 97 atomes). L'énergie de migration entre O et  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  est de 0,38 eV à 37 atomes et de 0,01 eV pour le chemin inverse. L'énergie de migration entre S et  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  est de 0,15 et 0,20 eV à 37 et 97 atomes et de respectivement 0,09 et 0,04 eV pour le chemin inverse.

<sup>3</sup>A noter que la barrière de migration entre les deux configurations S a été calculée entre deux configurations centrées sur des sites premiers voisins dans la direction  $\langle 20\bar{2}3 \rangle$ .

atomes).

Certaines configurations sont très peu stables pour  $N=\infty$ , l'un des minima locaux de l'énergie dans lequel elles se trouvent étant quasiment plat. La configuration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  tombe facilement en  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ou en  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec une barrière d'énergie quasiment nulle. De même, les configurations BS et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  tombent facilement en BO. La configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  peut effectuer une migration hélicoïdale très rapide avec une énergie d'environ 0,01 eV (voir plus loin) ou tomber en  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec une énergie d'environ 0,03 eV. Ces configurations ne peuvent cependant pas être considérées comme instables. Contrairement aux configurations  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  ou Cb par exemple, elles ne représentent pas un maximum de l'énergie entre deux configurations, elle sont situées sur un minimum local de l'énergie peu prononcé.

Les paragraphes suivants décrivent les différents types de mécanismes de saut des auto-interstitiels : un effet de cage entre les configurations BO et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , les migrations basale et non basale, et une migration hélicoïdale. Ces mécanismes sont relativement compliqués et il est nécessaire de considérer tous les types de saut possibles entre auto-interstitiels pour comprendre de quelle manière ils migrent.

### 8.2.3 Effet de cage

Un effet de cage entre les configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et BO a été mis en évidence, voir Fig. 8.2. Partant de la configuration BO, six sauts sont possibles vers des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  différentes, chacune d'entre elles pouvant avoir leur coordonnée  $z$  selon l'axe  $c$  positive ou négative et appartenant toutes à un plan pyramidal de type  $\Pi_1$  différent.

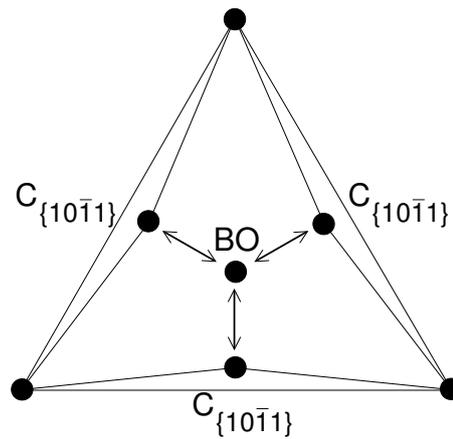
La barrière énergétique entre ces configurations est très plate. La barrière la plus basse en partant de BO est celle qui va sur un site  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , avec une énergie d'environ 0,10 eV pour  $N$  fini et de 0,14 eV pour  $N=\infty$ . Ce saut est donc très fréquent. Pour le saut inverse, la hauteur du col entre  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et BO vaut environ 0,02 eV à  $N=97$  et 145 atomes et elle est quasiment nulle pour  $N=\infty$ . La configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  va donc très facilement tomber en BO.

Il est aisé de voir qu'une configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ne peut migrer directement que vers une seule configuration BO (voir Fig. 8.2). D'autre part, il n'y a pas d'autre barrière énergétique très basse partant de  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  (voir tableau 8.1). En conséquence, les sauts entre les configurations BO et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  se font dans une cage de trois atomes proches voisins, comme cela est illustré sur la Fig. 8.2. On parle alors d'effet de cage entre les configurations BO et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ .

Les hauteurs du col étant de 0,14 eV de BO vers  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et quasiment nulle de  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  vers BO (estimation pour  $N=\infty$ ), cet effet de cage va être activé fréquemment dans Zr hc et il devrait y jouer un rôle important. A noter que nous avons étudié les chemins joignant deux quelconques des six configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  entourant un site BO. Nous avons trouvé que les chemins obtenus ne sont pas directs, ils passent tous par la configuration BO.

	$N$	$E_f$	BO	O	$C_{\{10\bar{1}1\}}$	S	BS	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$
BO	$\infty$	2,96		0,29	0,14		0,23		O
	145	2,9*	BS	$C_{\{10\bar{1}1\}}$	0,09		0,25		
	97	3,22	BS	0,22	0,11		0,27	$C_{\{10\bar{1}1\}}, S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	
	37	3,53	BS	0,10	0,10	$O, S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$	0,44		O
O	$\infty$	3,08	0,17		0,14			0,37	
	145	3,11	$C_{\{10\bar{1}1\}}$						
	97	3,22	0,22	Cb,Cb	0,18			0,34	
	37	3,26	0,37		0,26	$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,31	$C_{\{10\bar{1}1\}}$
$C_{\{10\bar{1}1\}}$	$\infty$	3,10	0,00	0,12					0,14
	145	3,03	0,02						
	97	3,31	0,02	0,09	BO			$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,05
	37	3,52	0,11	0,00		$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,00
S	$\infty$	3,13						0,25	
	97	3,32				$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,19	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$
	37	3,58	$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}, O$	$S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$		$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,14	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$
BS	$\infty$	3,17	0,02						0,15
	145	3,21	0,03						
	97	3,46	0,03			$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	BO	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,08
	37	3,97	0,00	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	BO	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,02
$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$\infty$	3,23		0,22		0,15		0,18-0,01	0,03
	97	3,31	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}, BO$	0,24		0,21	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,18-0,01	0,04
	37	3,46		0,11	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,28	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,17-0,02	0,01
$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$\infty$	3,24			0,00		0,08	0,02	0,15
	97	3,34			0,02	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,20	0,01	0,15
	37	3,47	O	$C_{\{10\bar{1}1\}}$	0,05	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	0,52	0,00	0,16

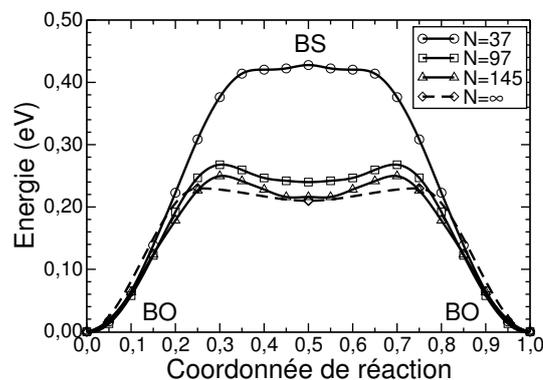
**Tab. 8.1** : Energies de formation et barrières d'énergie entre les configurations d'auto-interstitiel dans Zr hc à volume par atome constant (en eV) et en fonction du nombre d'atomes  $N$ . La configuration initiale se trouve dans la première colonne et la configuration finale sur la première ligne. Les migrations indirectes passent par les configurations indiquées. L'énergie de formation de BO à 145 atomes est de 2,99 eV et 2,96 eV pour des supercellules de taille respective  $\{3 \times 6 \times 2\}$  et  $\{2 \times 6 \times 3\}$  (voir texte). Les énergies indiquées pour le passage entre deux configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  correspondent respectivement à la réorientation du dumbbell avec une rotation autour de l'axe  $c$  et à une migration hélicoïdale autour de ce même axe.



**Fig. 8.2 :** Représentation schématique de l'effet de cage entre la configuration BO et les configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  projetées dans le plan basal. Il y a au total six sites possibles pour la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , chacun d'entre eux pouvant se situer en  $\pm z$  selon l'axe  $c$ .

### 8.2.4 Migration basale

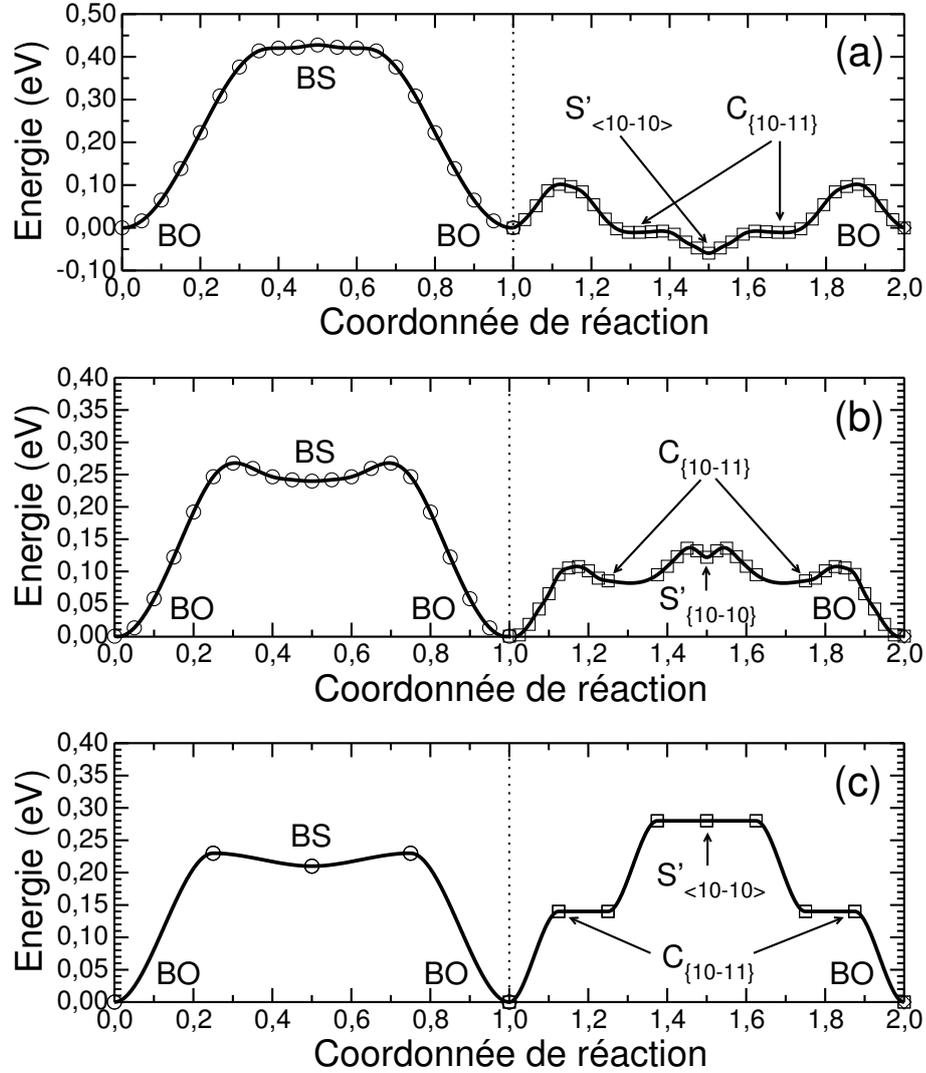
Parmi les configurations stables que nous avons identifiées, deux seulement sont purement basales : BO et BS. Le tableau 8.1 indique que le chemin de migration entre deux configurations BO n'est pas direct, il passe par une configuration BS et réciproquement. La fig. 8.3 présente les cols de migration entre ces deux configurations. A 37 atomes, BS se trouve sur un point de selle situé entre deux configurations BO. La hauteur du col de migration est de 0,44, 0,27, 0,25 et 0,23 eV pour un nombre d'atomes  $N=37, 97, 145, \infty$ . L'estimation de la hauteur du col pour  $N=\infty$  est relativement proche de la valeur à 145 atomes. Les auto-interstitiels peuvent ainsi migrer dans le plan basal avec une énergie de 0,23 eV.



**Fig. 8.3 :** Migration basale BO-BS-BO avec  $N=37, 97, 145$  atomes et pour  $N=\infty$ .

Cependant, la migration basale peut aussi se faire par l'intermédiaire de configurations non basales. La Fig. 8.4 présente deux mécanismes de saut qui permettent d'effectuer une

migration basale :  $BO \rightarrow BS \rightarrow BO$  et  $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$ . Une représentation schématique de ces deux mécanismes de saut est illustrée sur la Fig. 8.5.

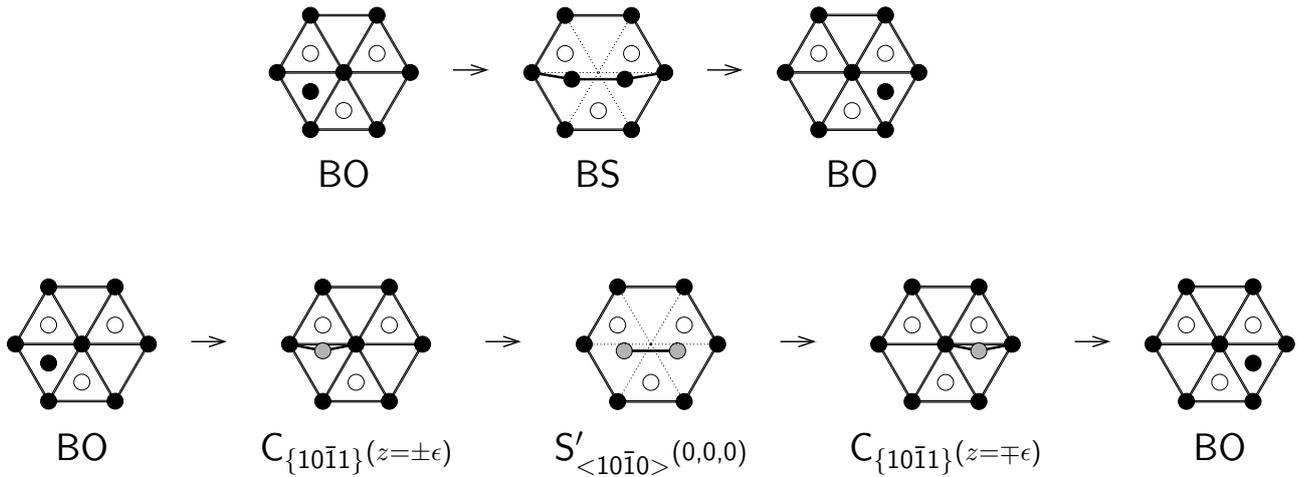


**Fig. 8.4** : Migration basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à  $N=37$  atomes, (b) : à  $N=97$  atomes, (c) : estimation pour  $N=\infty$ .

### Multiplicité et distances de saut

Une configuration BO peut sauter vers six configurations BS différentes, elles-mêmes pouvant sauter sur deux configurations BO (l'un de ces sauts la faisant revenir sur la configuration BO de départ). Une configuration BO peut donc effectuer six sauts différents sur une autre configuration BO située à une distance  $a$  avec le mécanisme  $BO \rightarrow BS \rightarrow BO$ .

Une configuration BO peut sauter vers six configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  différentes. Pour



**Fig. 8.5 :** Représentation schématique des deux mécanismes de migration basale de la configuration BO présentés sur la Fig. 8.4 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre du plan basal ( $z=0$ ) ; la coordonnée selon  $z$  des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et le point sur lequel est centré la configuration dumbbell non basale  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont précisés. Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés.

chaque configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  il y a deux sauts possibles vers une configuration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et réciproquement (l'un de ces sauts la faisant revenir sur la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  de départ). Enfin, un seul saut est possible d'une configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  vers une configuration BO. Au final, la configuration BO peut effectuer douze sauts différents sur une autre configuration BO située à une distance  $a$  avec le mécanisme  $\text{BO} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{BO}$ .

## Barrières d'énergie

A 37 et 97 atomes, la forme et la hauteur de ces cols varient sensiblement, voir Fig. 8.4. La configuration BS étant relativement haute en énergie, la migration purement basale n'est pas la plus favorisée. Une estimation des énergies de migration convergées indique néanmoins que la migration  $\text{BO} \rightarrow \text{BS} \rightarrow \text{BO}$  est la plus rapide. Avec ces estimations, la hauteur des cols pour les deux mécanismes présentés est respectivement de 0,23 et 0,28 eV. Ces hauteurs de col étant très proches, la configuration BO va pouvoir migrer via ces deux mécanismes, avec une légère préférence pour la migration purement basale passant par BS. D'autres chemins entraînant une migration basale d'un auto-interstitiel sont possibles. Une analyse des énergies de migration du tableau 8.1 permet de garantir que la hauteur des autres cols de migration n'est pas inférieure à 0,28 eV. En conséquence, avec le modèle énergétique utilisé les auto-interstitiels migrent dans le plan basal avec des mécanismes  $\text{BO} \rightarrow \text{BS} \rightarrow \text{BO}$  et  $\text{BO} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{BO}$  et des énergies de 0,23-0,28 eV.

### 8.2.5 Migration non basale

Parmi les configurations stables que nous avons identifiées, cinq sont non basales. Cependant, de par leur structure, il faut nécessairement passer par une configuration O ou S pour obtenir une migration non basale<sup>4</sup>. D'après le tableau 8.1, la configuration S ne peut migrer que vers la configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec une hauteur de col de migration de 0,42 eV par rapport à BO (estimation à  $N=\infty$ ). La configuration O peut migrer vers BO,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec des barrières d'énergie de 0,29, 0,26 et 0,49 eV par rapport à BO, respectivement (estimation à  $N=\infty$ ). Pour ces raisons, nous n'allons maintenant nous intéresser qu'aux mécanismes comprenant des sauts  $O \rightarrow BO$  et  $O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}}$  dont les barrières d'énergie sont comparables à celles obtenues pour la migration basale.

La migration la plus directe pour une configuration BO est celle qui se fait parallèlement à l'axe  $c$ , en passant par une configuration O. Le tableau 8.1 indique pourtant que cette migration  $BO \rightarrow O \rightarrow BO$  est indirecte à  $N=145$  atomes, elle passe par la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ . Une explication peut être trouvée à cette particularité avec la Fig. 8.6 qui présente deux mécanismes de saut permettant d'effectuer une migration non basale :  $BO \rightarrow O \rightarrow BO$  et  $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$ . Une représentation schématique de ces deux mécanismes de migration est illustrée sur la Fig. 8.7.

#### Multiplicité et distances de saut

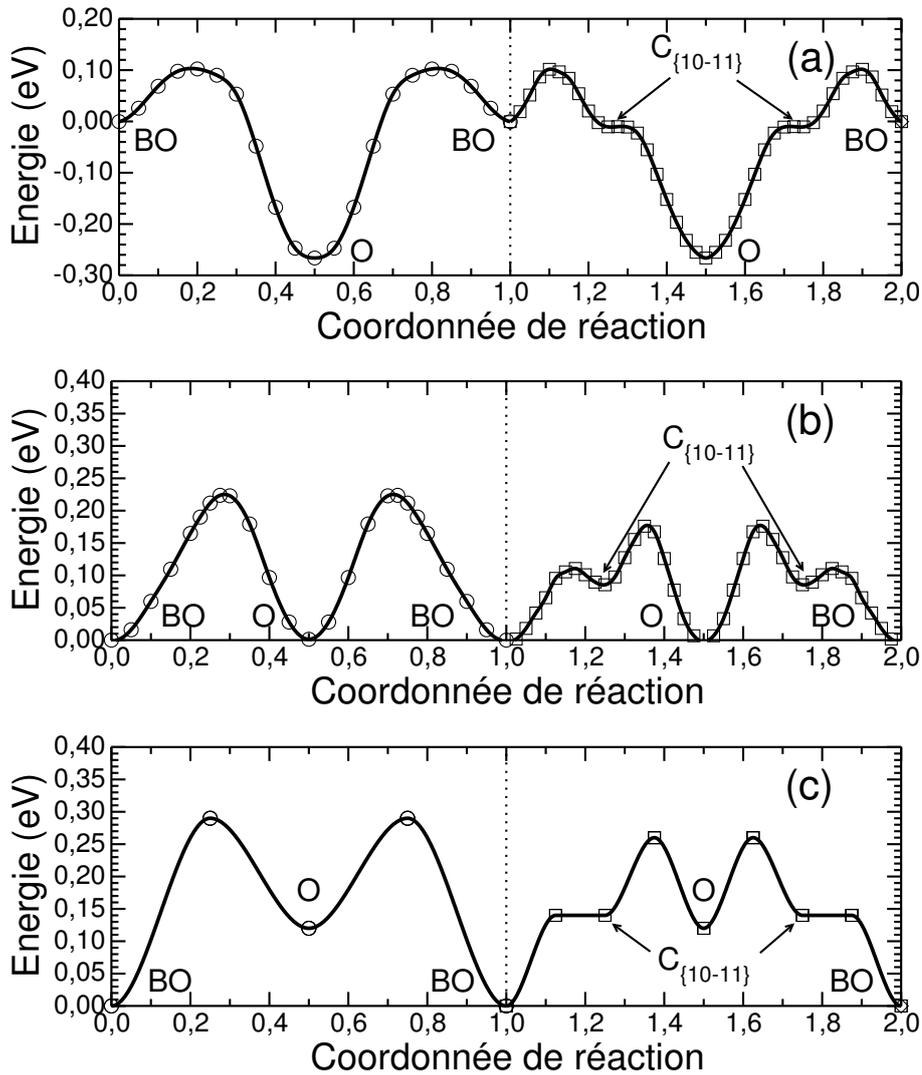
Une configuration BO peut sauter vers deux configurations O différentes, elles-mêmes pouvant sauter vers deux configurations BO (l'un de ces sauts la faisant revenir sur la configuration BO de départ). Une configuration BO peut donc effectuer deux sauts différents sur une autre configuration BO située à une distance  $c/2$  avec le mécanisme  $BO \rightarrow O \rightarrow BO$ .

Une configuration BO peut sauter vers six configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  différentes. Ces six configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  peuvent sauter sur l'une ou l'autre des deux configurations O adjacentes à la configuration BO. Ces configurations O peuvent sauter vers six configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  différentes mais seulement la moitié d'entre elles va pouvoir faire migrer le défaut BO (l'autre moitié revient à proximité du plan basal de départ). Enfin, un seul saut est possible d'une configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  vers une configuration BO. Au final, la configuration BO peut effectuer dix-huit sauts multiples différents sur une autre configuration BO située à une distance  $c/2$  avec le mécanisme  $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$ .

#### Barrières d'énergie

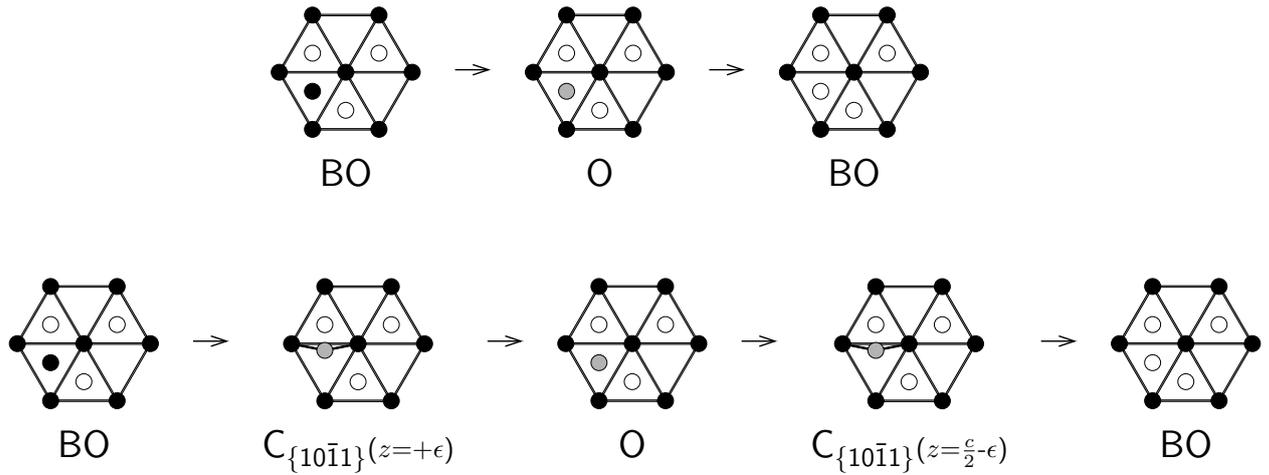
Comme pour la migration basale, la forme et la hauteur de ces cols varient fortement entre les calculs à 37 et ceux à 97 atomes. La migration directe  $BO \rightarrow O \rightarrow BO$  n'est pas la plus favorisée, quel que soit le nombre d'atomes. La hauteur de cette barrière de migration peut être abaissée si l'auto-interstitiel passe par une configuration intermédiaire  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , comme le montre l'autre mécanisme de saut. Une estimation de ces hauteurs pour  $N=\infty$

<sup>4</sup>excepté pour la migration hélicoïdale de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , voir plus loin



**Fig. 8.6 :** Barrières de migration non basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à  $N=37$  atomes, (b) : à  $N=97$  atomes, (c) : pour  $N=\infty$ .

donne respectivement 0,29 et 0,26 eV pour les deux mécanismes de saut présentés sur la Fig. 8.6. D'autres chemins entraînant une migration non basale d'un auto-interstitiel sont possibles. Comme pour la migration basale, une analyse des énergies de migration du tableau 8.1 permet de garantir que la hauteur des autres cols de migration n'est pas inférieure à 0,28 eV. En conséquence, les auto-interstitiels peuvent migrer selon l'axe  $c$  par au moins deux mécanismes,  $BO \rightarrow O \rightarrow BO$ , et  $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$  avec une énergie de 0,26-0,29 eV.

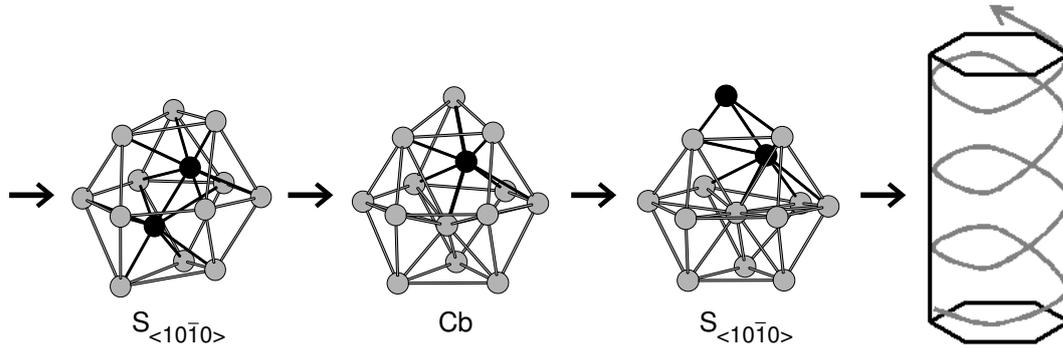


**Fig. 8.7 :** Représentation schématique des deux mécanismes de migration non basale de la configuration BO présentés sur la Fig. 8.6 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre de ces deux plans basaux ; la coordonnée selon  $z$  des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et les points sur lesquels sont centrées les configurations dumbbell non basale  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont précisés. Toutes les configurations O sont situées en  $z=\frac{c}{4}$ . Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés.

## 8.2.6 Migration hélicoïdale

Une migration hélicoïdale très rapide de type dumbbell-crowdion autour de l'axe  $c$  entre des configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et Cb successives a été mise en évidence, voir Fig. 8.8. La configuration Cb se situe précisément entre deux configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  qui en sont très proches. L'atome interstitiel de Cb, situé à égale distance de deux plans basaux, migre de  $\pm z$  selon l'axe  $c$  pour tomber sur une configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  centrée sur l'un des plans basaux. Les sites sur lesquels sont centrés les dumbbells sont décalés de  $c/2$  selon l'axe  $c$  et leur projection dans le plan basal forme un hexagone de côté  $\frac{2}{3}a$ . La migration engendrée par ces sauts est donc bien hélicoïdale autour de l'axe  $c$ , elle est contenue dans un prisme dont la base hexagonale est orthogonale à  $c$ . Cette migration unidimensionnelle est similaire à la migration dumbbell-crowdion dans les métaux cc [179–182].

L'énergie de migration associée à ce mécanisme de saut est quasiment nulle, 0,01 eV pour  $N=\infty$ , voir tableau 8.1. Cette migration non basale est donc extrêmement rapide. Elle se fait cependant à partir de la configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  qui se trouve 0,27 eV plus haut que la configuration la plus stable, BO. Pour notre modèle énergétique, elle devrait donc peu contribuer à la migration des auto-interstitiels. Néanmoins il se peut que ce mécanisme devienne important pour d'autres modèles énergétiques ou d'autres métaux hc.



**Fig. 8.8 :** Migration hélicoïdale de type dumbbell-crowdion autour de l'axe  $c$  entre les configurations  $S_{<10\bar{1}0>}$  et Cb.

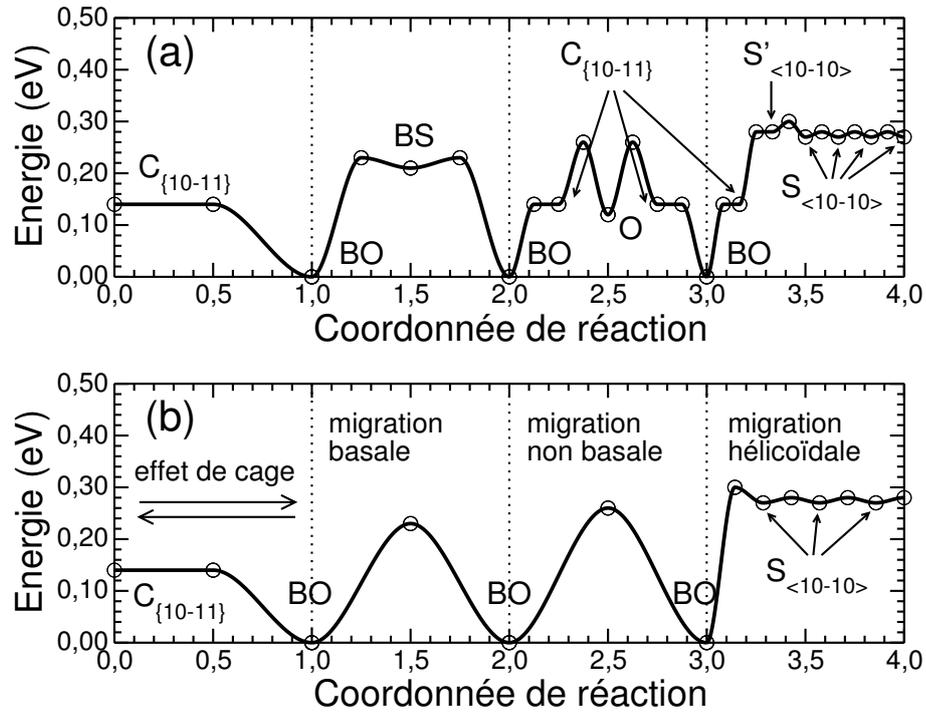
### 8.2.7 Paysage énergétique des auto-interstitiels

Le paysage énergétique des auto-interstitiels déduit des résultats précédents est représenté sur la Fig. 8.9(a) pour les énergies extrapolées à  $N=\infty$ . Nous pouvons en extraire une version simplifiée (Fig. 8.9(b)).

La configuration basale BO est la plus stable. Il y a un effet de cage : la configuration BO effectue des sauts sans migrer avec  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et une énergie  $E_c=0,14$  eV. Le mécanisme de migration basal le plus probable passe par la configuration BS et le mécanisme de migration non basale passe par les configurations O et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ . La migration basale est légèrement plus favorisée avec une énergie de migration  $E_m=0,23$  eV. La migration non basale se fait avec une énergie  $E_m=0,26$  eV. Il existe également une migration hélicoïdale très rapide de type dumbbell-crowdion lorsque l'auto-interstitiel se trouve dans une configuration  $S_{<10\bar{1}0>}$ . Cette migration peut être activée à partir de BO, via les configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et  $S'_{<10\bar{1}0>}$ , avec une énergie  $E_m=0,30$  eV. L'auto-interstitiel  $S_{<10\bar{1}0>}$  migre alors avec une énergie quasiment nulle. Il peut sortir à tout moment de cette migration hélicoïdale en tombant dans une configuration  $S'_{<10\bar{1}0>}$  avec une énergie de 0,03 eV. Sinon l'auto-interstitiel devrait s'annihiler rapidement sur un puits à moins que cette migration ne soit bloquée par des impuretés.

Il est très important de souligner qu'il existe de nombreux mécanismes de migration complexes qui peuvent entraîner des migrations basales et/ou non basales. Un exemple de mécanisme de migration mixte basal-non basal ( $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{<10\bar{1}0>} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{<10\bar{1}0>} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$ ) est présenté dans l'Annexe H. Ces mécanismes ont des barrières d'énergie supérieures ou égales à 0,28 eV, très proches de celles obtenues à 0,23 et 0,26 eV pour la migration basale et non basale, respectivement. Lors d'une migration entre deux configurations BO différentes, le défaut peut effectuer de très nombreux sauts en passant par des configurations intermédiaires. Par exemple, la barrière d'énergie totale de la migration est de 0,28 eV si le col de migration le plus haut est de type  $C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{<10\bar{1}0>} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}}$ . Cette barrière est de 0,29 eV si le col le plus haut lors de cette migration est de type  $BO \rightarrow O$  etc... (voir tableau 8.1). Ces mécanismes de migration complexes tendent néanmoins à favoriser la migration basale de BO, notamment en raison

des faibles barrières d'énergie entre les configurations BO,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , n'entraînant pas de migration non basale. Au final, ce paysage énergétique indique que la migration des auto-interstitiels dans Zr hc est relativement isotrope, avec une très légère préférence pour une migration basale.



**Fig. 8.9** : Paysage énergétique de la migration des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : barrières de migration avec estimations des énergies pour  $N=\infty$  ; (b) : schéma simplifié.

Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus au stade I des expériences de revenu de résistivité électrique où un auto-interstitiel migre en trois dimensions avec une énergie de 0,26 eV [60]. Il est maintenant intéressant d'effectuer une étude de dynamique moléculaire *ab initio* qui va permettre entre autres de confirmer l'existence des différents mécanismes de saut des auto-interstitiels et de leur isotropie de migration. Ensuite, une discussion est présentée sur l'apport de ces résultats à la croissance sous irradiation et à l'interprétation des expériences de spectroscopie mécanique.

### 8.2.8 Calcul du rapport d'anisotropie pour la diffusion des auto-interstitiels

Afin de confirmer, ou non, l'isotropie de diffusion des auto-interstitiels, nous avons calculé le rapport d'anisotropie  $RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$  à 1064 K. Pour cela, une estimation des coefficients de diffusion basal et non basal des auto-interstitiels a été effectuée en adaptant

les formules (6.7) et (6.8) à cette étude.

Nous avons considéré uniquement les mécanismes de saut basaux  $\text{BO} \rightarrow \text{BS} \rightarrow \text{BO}$  ( $E_m=0,23$  eV) et  $\text{BO} \rightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{S}'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{BO}$  ( $E_m=0,28$  eV) et les mécanismes de saut non basaux  $\text{BO} \rightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow \text{BO}$  ( $E_m=0,26$  eV) et  $\text{BO} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{BO}$  ( $E_m=0,29$  eV). Nous avons tenu compte du fait que tous les mécanismes passent par un état intermédiaire métastable et de la multiplicité des chemins entre l'état initial et l'état intermédiaire.

Le rapport d'anisotropie obtenu vaut environ  $RA=0,8$ . Cela indique une migration légèrement anisotrope avec un auto-interstitiel qui migre plus rapidement dans le plan basal. Osetsky *et al.* ont trouvé une migration des auto-interstitiels bien plus anisotrope en potentiel empirique, avec un rapport d'anisotropie de 0,50 à 1064 K [105]. Au final, les auto-interstitiels devraient migrer de manière très légèrement anisotrope à température nulle en *ab initio*, préférentiellement dans le plan de base.

## 8.3 Etude de dynamique moléculaire *ab initio*

### 8.3.1 Optimisation et choix des paramètres de calcul

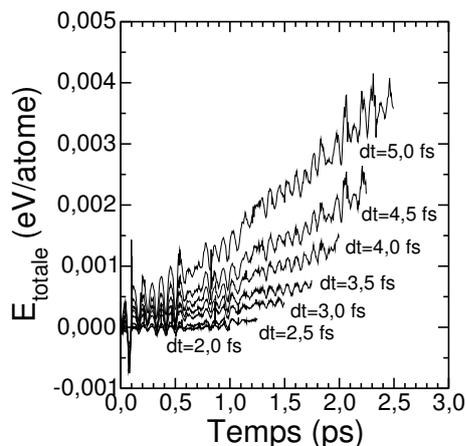
Dans un premier temps nous avons choisi des paramètres de calcul optimisés pour la DFT. Nous avons opté pour des supercellules de 97 atomes car elles permettent d'obtenir une stabilité relative des auto-interstitiels qui n'est pas trop éloignée de celle obtenue après convergence des énergies de formation. Nous n'avons pas besoin d'une très grande précision sur les énergies car nous nous intéressons essentiellement aux sauts et à la géométrie des configurations observées durant la simulation. Pour cette raison nous avons choisi de prendre un maillage de la grille dans l'espace réel de 300 Ry au lieu de 500 Ry et de prendre une densité de points  $k$  plus faible avec une grille équivalente à  $12 \times 12 \times 6$  pour deux atomes (au lieu de  $14 \times 14 \times 8$ ). Nos calculs de dynamique moléculaire ont ainsi été effectués avec 9 points  $k$  pour 97 atomes, au lieu de 32 à température nulle. Pour compenser cette faible densité de points  $k$  nous avons augmenté la largeur de la fonction d'élargissement de Hermite-Gauss en prenant une valeur de 0,6 eV (au lieu de 0,3 eV). La stabilité relative des auto-interstitiels a été étudiée avec ces nouveaux paramètres et elle est quasiment identique à celle obtenue avec nos paramètres de calcul en statique, voir tableau 8.2.

Dans un deuxième temps nous avons choisi des paramètres de calcul optimisés pour la dynamique moléculaire. Nous avons choisi un ensemble canonique en utilisant un thermostat de Nosé sur notre système. La masse de Nosé est un paramètre qui détermine le couplage entre le système et le bain thermique. Nous avons testé plusieurs valeurs de ce paramètre et nous avons choisi  $150 \text{ Ry} \cdot \text{fs}^2$  qui permet d'obtenir une bonne conservation de l'énergie tout en minimisant les fluctuations de température. Nous avons choisi d'effectuer

	O	BO	S	BS	$S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$	$C_{\{10\bar{1}1\}}$
$E_f^{(a)}$	3,22	3,22	3,32	3,46	3,31	3,35	3,31
$E_f^{(b)}$	3,15	3,14	3,22	3,42	3,25	3,24	3,20

**Tab. 8.2 :** Energies de formation des auto-interstitiels à 97 atomes à volume par atome constant dans Zr hc. Les calculs (a) ont été effectués avec un meshcutoff de 500 Ry, 32 points  $k$  et  $\sigma_{HG}=0,3$  eV (paramètres des calculs statique) ; les calculs à (b) ont été effectués à avec un meshcutoff de 300 Ry, 9 points  $k$  et  $\sigma_{HG}=0,6$  eV (paramètres des simulations de dynamique moléculaire).

nos simulations avec deux températures différentes, 300 et 900 K, afin d'observer l'influence de la température sur le paysage énergétique et la cinétique des auto-interstitiels. Le pas de temps  $dt$  a été optimisé afin de garantir une faible variation de l'énergie totale du système. La Fig. 8.10 présente cette optimisation à 300 K. Typiquement il faut s'assurer que la variation de l'énergie totale ne dépasse pas 1 à 2 meV/atome sur une dizaine de picosecondes. Nous avons donc choisi de prendre un pas de temps de deux femtosecondes. La variation de l'énergie totale à 900 K n'étant que légèrement supérieure à celle observée à 300 K, nous avons choisi de conserver ce pas de temps pour nos simulations à cette température.



**Fig. 8.10 :** Optimisation du pas de temps  $dt$  pour des simulations de dynamique moléculaire (ensemble NVT) effectuées à 300 K dans Zr hc avec 37 atomes.

### 8.3.2 Résultats

Nous avons effectué de manière indépendante deux simulations de dynamique moléculaire à 300 K et deux simulations à 900 K. Les raisons sont les suivantes. D'une part, nous avons souhaité partir de configurations d'auto-interstitiel différentes, basale et non basale, afin que la cinétique ne soit pas influencée par la configuration de départ. Nous avons opté pour les configurations BO et  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . D'autre part, pour effectuer ces simulations nous

dispositions d'une quarantaine de processeurs. Les calculs étant parallélisés sur 9 points  $k$  à 97 atomes, nous ne pouvions pas utiliser davantage de processeurs pour une simulation donnée. Il a alors été judicieux d'utiliser quatre fois 9 processeurs pour nos simulations.

La variation de l'énergie totale ne dépasse pas 1,0 et 1,9 meV/atome (resp. 1,6 et 2,3 meV/atome) pour des simulations à 300 K (resp. 900 K) en partant respectivement de BO et de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . Les fluctuations de température autour des valeurs moyennes de 300 et 900 K sont inférieures à  $\pm 50$  K et à  $\pm 60$  K, respectivement. Ces variations sont très acceptables puisque nous nous intéressons essentiellement aux sauts et à la géométrie des configurations d'auto-interstitiel.

La Fig. 8.11 présente le déplacement carré des atomes pour les différentes simulations. Le parcours quadratique moyen est indépendant de la configuration initiale de l'auto-interstitiel dans la supercellule. La diffusion est naturellement plus rapide à 900 K. A 900 K une vingtaine de sauts entraînant la diffusion de l'auto-interstitiel ont été observés et à 300 K pas plus de trois sauts ont été observés. Dans la limite où le nombre de sauts est grand, il peut être obtenu de manière approximative par la relation suivante :

$$\langle r^2 \rangle = n f \delta^2 \quad (8.2)$$

où  $n$  est le nombre de sauts,  $f$  est le facteur de corrélation (compris typiquement entre 0,5 et 1,0) et  $\delta$  est la distance de saut. En toute rigueur, il faudrait faire une somme sur tous les sauts possibles, en prenant la distance de saut correspondant à chacun d'entre eux. Nous avons typiquement  $c/2 < \delta < a$  en prenant respectivement un saut BO-O et un saut BO-BO, *i.e.*  $6,8 \text{ \AA}^2 < \delta^2 < 10,5 \text{ \AA}^2$ . D'après la Fig. 8.11 nous avons  $\langle r^2 \rangle \approx 100 \text{ \AA}^2$  à 900 K et  $\langle r^2 \rangle \approx 20 \text{ \AA}^2$  à 300 K. Cela nous permet de prédire  $17 \pm 4$  sauts à 900 K et  $3 \pm 1$  sauts à 300 K (en prenant  $f=0,75$ ), ce qui est effectivement le cas<sup>5</sup>.

Nous pouvons aussi estimer le nombre de sauts à température fixée sur une durée  $\Delta t$  avec la relation

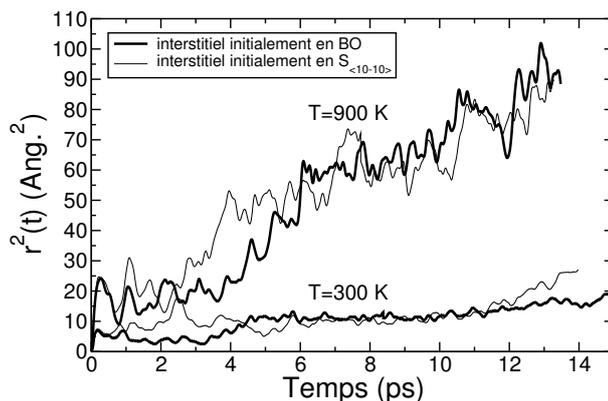
$$n(\Delta t, T) = \Delta t \nu m \exp\left(\frac{-E_m}{k_B T}\right) \quad (8.3)$$

où  $\nu$  est la fréquence d'attaque atomique, usuellement prise égale à  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $m$  est la multiplicité des sauts et  $E_m$  l'énergie de migration de l'auto-interstitiel. Pour une simulation de  $\Delta t=10$  ps à une température de 900 K et en considérant typiquement  $10 < m < 20$ , nous obtenons 36 à 72 sauts pour  $E_m=0,25$  eV et 135 à 270 sauts pour  $E_m=0,15$  eV. Cela pourrait ainsi suggérer que la valeur à prendre pour la fréquence d'attaque est plus faible que  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

La Fig. 8.12 présente les déplacements carrés de quelques atomes qui migrent lors d'une simulation à 300 K, Fig. 8.12(a), et à 900 K, Fig. 8.12(b), en partant d'une configuration BO. A 300 K, il y a une succession de sauts entre une configuration BO et des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  pendant les trois premières picosecondes. Il s'agit de l'effet de cage



<sup>5</sup>A noter que lors d'un saut BO-BO, le défaut effectue bien un saut de distance  $a$ , par contre la somme des distances de saut au carré des atomes ne vaut que  $\frac{2}{3}a^2$ , ce qui réduirait la fourchette de  $\delta^2$  dans l'estimation ci-dessus.



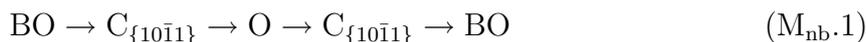
**Fig. 8.11** : Déplacement carré des atomes pour des simulations de dynamique moléculaire effectuées à 300 K et à 900 K sur 97 atomes de Zr hc.

déjà mis en évidence à température nulle. Il y a ensuite une migration basale de la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  qui se fait par l'intermédiaire de  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . Il y a ensuite de nouveau un effet de cage entre les configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et BO. Le mécanisme de saut mis en évidence,



entraîne une migration basale du défaut BO. Ce résultat est en parfait accord avec nos résultats *ab initio* statiques : ce chemin de migration avait déjà été identifié comme le plus favorable à 97 atomes, voir Fig. 8.4(b).

A 900 K, il y a davantage de sauts qui ne sont pas toujours très clairement identifiables à cause des importantes vibrations thermiques du réseau. La Fig. 8.12(b) montre que deux atomes migrent de façon importante. Durant cette simulation, le mécanisme de migration basal ( $\text{M}_b.1$ ) identifié à 300 K a été également observé. Les migrations non basales



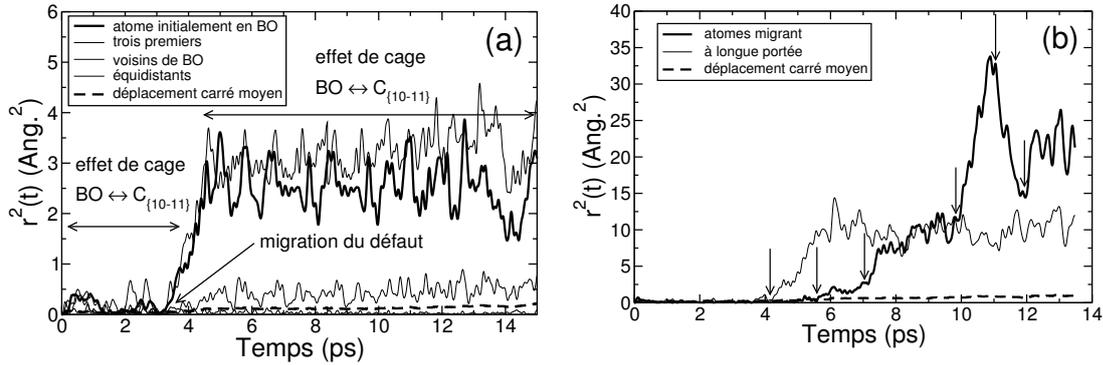
et



sont identifiables à 900 K. Ces mécanismes sont ceux qui ont été identifiés comme les plus favorables en *ab initio* statique, voir Fig. 8.6. D'autres mécanismes ont pu être identifiés comme par exemple la rotation du dumbbell  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  autour de l'axe  $c$  ou encore une migration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow \text{O}$ . Au final, l'auto-interstitiel s'est déplacé d'une distance d'approximativement  $2a$  dans le plan de base et d'une distance  $c$  selon l'axe  $c$ .

L'amplitude de la diffusion est indépendante de la configuration initiale dans laquelle se trouve l'auto-interstitiel. Cependant les chemins de migration empruntés par le défaut ne sont pas systématiquement les mêmes. En partant d'une configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  à 300 K, nous pouvons observer l'effet de cage ( $\text{M}_{\text{cage}}$ ) et la migration non basale ( $\text{M}_{\text{nb}}.2$ ). Un mécanisme de migration directe





**Fig. 8.12** : Déplacement carré des atomes pour des simulations de dynamique moléculaire sur 97 atomes de Zr hc et partant d'une configuration BO, (a) : à 300 K et (b) : à 900 K, les flèches indiquent la migration d'un atome sur un site cristallin ou interstitiel.

a été observé. Au bout de 14 picosecondes de simulation, l'auto-interstitiel s'est déplacé sur une distance  $a$  dans le plan basal. A 900 K, l'effet de cage ( $M_{\text{cage}}$ ), les migrations basales ( $M_{\text{b}.1}$ ), ( $M_{\text{b}.2}$ ) et non basale ( $M_{\text{nb}.1}$ ) sont observables. Un début de migration hélicoïdale



ainsi qu'un évènement de migration non basale directe



sont observés. A la fin de la simulation de dynamique moléculaire, l'auto-interstitiel s'est déplacé d'une distance  $a$  dans le plan basal et d'une distance  $1,5c$  selon l'axe  $c$  du cristal.

Nos résultats de dynamique moléculaire sont donc en très bon accord avec le paysage énergétique des auto-interstitiels de la Fig. 8.9 déduit des calculs à température nulle. L'effet de cage  $\text{BO} \leftrightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}}$  et la migration hélicoïdale ont pu être observés. Nous retrouvons le chemin de migration basale le plus favorisé à 97 atomes ainsi que le chemin direct entre BO et BS, le plus favorisé pour  $N = \infty$ . Les deux chemins non basaux les plus favorisés à 97 atomes ont été observés, tout comme le chemin direct entre BO et O. Les migrations observées sont globalement isotropes.

Nos cinq nouvelles configurations d'auto-interstitiel ont été identifiées et aucune autre nouvelle configuration n'a été détectée. Contrairement aux autres configurations stables, la configuration S n'a pas été identifiée une seule fois sur presque soixante picosecondes de simulation cumulée à 300 et 900 K. Il pourrait s'agir du seul effet significatif de la température constaté sur le paysage énergétique des auto-interstitiels.

A noter que nous avons aussi effectué des simulations de dynamique moléculaire par trempe. Après une thermalisation à 1800 K d'un système de 37 atomes comprenant un défaut O, une trempe a été effectuée jusqu'à la température nulle. Au bout d'une simulation de plus de 4 picosecondes, la configuration obtenue est de type  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ , ce qui montre

l'importance de cette configuration.

### 8.3.3 Calcul du rapport d'anisotropie pour la diffusion des auto-interstitiels

La Fig. 8.13 représente le déplacement carré dans le plan basal et selon l'axe  $c$  pour les différentes simulations de dynamique moléculaire. Les résultats à 300 K ne sont pas représentatifs d'une statistique de diffusion en raison du trop petit nombre de sauts effectués par l'auto-interstitiel. Dans les deux cas il n'y a eu qu'un seul saut entraînant la migration du défaut (plus d'une vingtaine de sauts en comptant les « réorientations », notamment par effet de cage). A 900 K il y a plus d'une dizaine de sauts d'auto-interstitiel qui entraînent une migration. Les résultats à cette température diffèrent aussi en fonction de la configuration initiale de l'auto-interstitiel. Sur la Fig. 8.13(c) la diffusion est quasiment isotrope avec un auto-interstitiel initialement en BO qui migre légèrement plus vite dans le plan basal. Sur la Fig. 8.13(d) la diffusion non basale est plus rapide avec un auto-interstitiel initialement en  $S_{<10\bar{1}0>}$ .

Nous pouvons calculer le rapport d'anisotropie  $RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$  à partir de nos résultats de simulation de dynamique moléculaire *ab initio*. Le coefficient de diffusion s'écrit

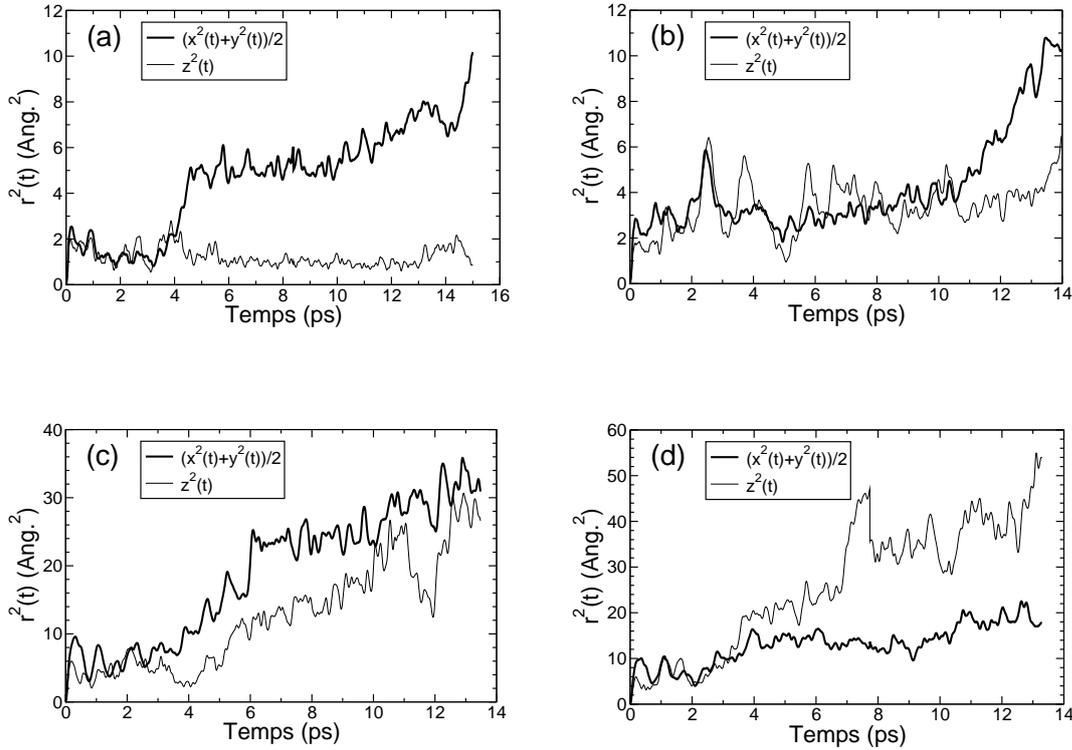
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (8.4)$$

et pour le calculer nous avons choisi une méthode avec origines du temps multiples, principalement pour des raisons de statistiques. Avec l'équation (8.4) nous obtenons une courbe de déplacement carré moyen très bruitée sur laquelle il est difficile de calculer correctement le coefficient de diffusion, notamment lorsqu'il s'agit de choisir le temps  $t$  sur lequel on établit la limite à l'infini. Cette méthode consiste alors à prendre une nouvelle origine du temps à chaque itération. De cette manière la moyenne des  $\delta\vec{r}_i(t)^2 = |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2$  se calcule avec la position  $\vec{r}_i$  actuelle et toutes les positions  $\vec{r}_i$  précédentes. L'expression finale de  $D$ , où nous avons notamment remplacé les moyennes par des sommes normées, diffère alors quelque peu de son expression en (8.4) :

$$D = \lim_{t_f \rightarrow \infty} \frac{1}{6N(f-1)} \sum_{i=1}^N \left[ \sum_{\alpha=1}^{f-1} \frac{1}{(f-\alpha)\delta t} (|\vec{r}_i(t_f) - \vec{r}_i(t_{\alpha})|^2) \right] \quad (8.5)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes. Les coefficients de diffusion basal et non basal ont été calculés avec cette équation et les dimensions d'espace ou de sous-espace ont été prises en compte avec respectivement un facteur  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$  au lieu de  $\frac{1}{6}$  (voir équation (6.9)). Nous avons obtenu des rapports d'anisotropie  $RA=D_{\parallel}/D_{\perp}$  de 0,78 et 0,90 à 300 K et de 0,86 et 1,16 à 900 K en partant respectivement des configurations BO et  $S_{<10\bar{1}0>}$ . Ces résultats indiquent une migration globalement isotrope des auto-interstitiels. Excepté pour la simulation à 900 K en partant de  $S_{<10\bar{1}0>}$ , cette migration se fait préférentiellement dans le plan de base avec rapport d'anisotropie de  $\sim 0,8-0,9$ .

Osetsky *et al.* ont trouvé une migration des auto-interstitiels bien plus anisotrope en



**Fig. 8.13** : Déplacement carré dans le plan basal (directions  $x$  et  $y$ ) et selon l'axe  $c$  du cristal (direction  $z$ ) (a) à 300 K en partant de BO ; (b) à 300 K en partant de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  ; (c) à 900 K en partant de BO et (d) à 900 K en partant de  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ .

potentiel empirique, avec un rapport d'anisotropie de 0,04 et 0,42 à 300 et 900 K, respectivement [105]. Néanmoins, nos résultats dépendent de la configuration d'auto-interstitiel de départ. Pour obtenir un résultat robuste concernant l'observation de l'anisotropie de diffusion des auto-interstitiels en dynamique moléculaire, il serait donc nécessaire d'effectuer des simulations sur des temps plus longs afin que la diffusion soit indépendante de la configuration de départ.

## 8.4 Apport des résultats *ab initio* aux modèles de croissance sous irradiation

Nos résultats *ab initio* sont en désaccord avec les résultats de potentiel empirique utilisés comme données d'entrée dans le modèle de croissance sous irradiation par Christien et Barbu [138]. Celui-ci repose sur la différence d'anisotropie de diffusion des défauts ponctuels (D.A.D.). Pour expliquer le phénomène de croissance sous irradiation, ce modèle considère une migration isotrope de la lacune et anisotrope des auto-interstitiels, préfé-

rentiellement dans le plan de base, avec un rapport d'anisotropie  $D_{\parallel}/D_{\perp}=0,04$  à 300 K.

Les résultats *ab initio* prédisent que la lacune migre de manière anisotrope, préférentiellement dans le plan de base, avec un rapport d'anisotropie de 0,02 à 300 K. Les auto-interstitiels migrent de manière très légèrement anisotrope, dans le même plan basal que la lacune, avec un rapport d'anisotropie de  $\sim 0,8$  à 300 K. Le modèle D.A.D. devrait donc être révisé pour Zr hc car il ne peut plus rendre compte de la croissance sous irradiation avec les données *ab initio*, celles-ci étant plus précises que les données issues de potentiels empiriques.

La germination et la croissance des boucles de dislocations, lacunaires ou interstitielles, sont des pistes à explorer, l'orientation de ces boucles pouvant jouer un rôle important dans la cinétique d'annihilation des lacunes et des auto-interstitiels. Enfin, il est possible que les impuretés jouent un rôle important dans l'anisotropie de diffusion et donc dans la croissance sous irradiation dans Zr hc.

## 8.5 Apport des résultats *ab initio* à l'interprétation des expériences de spectroscopie mécanique

Il s'agit de déterminer quel est le ou les auto-interstitiels détectés dans les expériences de frottement interne. Nos trois candidats potentiels identifiés au chapitre précédent sont  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ ,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ . Ces expériences indiquent que l'auto-interstitiel détecté se réoriente avec des énergies de 0,17 et 0,27 eV et migre en trois dimensions avec une énergie de 0,3 eV.

L'interprétation de Pichon *et al.* des expériences de frottement interne était basée sur le fait qu'ils supposaient qu'il n'y avait qu'une seule configuration stable, avec éventuellement plusieurs orientations possibles. Avec cette hypothèse, le premier pic de frottement interne, qui ne donne pas de migration à longue distance, ne peut que correspondre à une « réorientation » de la configuration stable vers une autre orientation de la même configuration. Nous sommes dans un autre cas de figure : il y a plusieurs configurations différentes d'énergies très voisines. Le premier pic peut donc correspondre à un passage d'une configuration  $A$  vers une configuration  $B$  qui ne donne pas lieu à une migration, *i.e.* le mécanisme de saut  $A \rightarrow B \rightarrow A$  se fait nécessairement sur la même configuration que la configuration de départ. En conséquence, le terme « réorientation » n'est peut-être plus adapté au contexte que nous connaissons aujourd'hui sur les auto-interstitiels dans Zr hc.

D'après nos calculs, la configuration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  peut se réorienter sans migrer avec une énergie de 0,15 eV. Cependant elle tombe très rapidement dans une configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ou  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec une barrière de saut quasiment nulle. La configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  peut se réorienter sans migrer avec une énergie de 0,18 eV. Néanmoins cette configuration donne lieu à une migration hélicoïdale très rapide, avec une énergie presque nulle, et peu facilement tomber en  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec une énergie de 0,03 eV. La configuration BO peut effectuer des sauts sans migrer par effet de cage avec la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et avec une énergie de

0,14 eV. Il ne s'agit pas de la réorientation de l'une de ces deux configurations, il s'agit de sauts « aller-retour » n'entraînant pas de migration entre la configuration BO, non visible en frottement interne, et la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , visible en frottement interne.

Nous pouvons proposer une explication des données de frottement interne à partir de nos résultats *ab initio*. La population d'auto-interstitiels dans Zr hc est principalement constituée de configurations BO, mais aussi de configurations O,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , S, BS,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  très proches en énergie. Pour une configuration BO, l'effet de cage avec  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  est le mécanisme le plus favorisé. Il peut être détecté en frottement interne avec une énergie de 0,14 eV. Le mécanisme le plus favorisé est ensuite le passage de BO à BS avec une énergie de 0,23 eV. Une fois que l'interstitiel a adopté une configuration BS, il va généralement tomber en BO avec une énergie de 0,02 eV (contre 0,15 eV s'il veut migrer vers  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ). Ce mécanisme  $BO \leftrightarrow BS \leftrightarrow BO$  peut donner lieu à un pic de frottement interne car BS possède une symétrie orthorhombique, visible dans ces expériences. La configuration BO peut ensuite migrer à trois dimensions via de nombreux mécanismes de saut avec une énergie supérieure ou égale à 0,26 eV. Ces migrations peuvent toutes être détectées car il n'existe pas de migration directe entre deux configurations non visibles en frottement interne (BO, O et S).

Contrairement à ce qui est proposé dans la littérature, nous pensons que le défaut qui se « réoriente » et qui migre ne possède pas nécessairement une symétrie visible dans les expériences de frottement interne. Il s'agit pour nous de la configuration la plus stable, BO, qui va donner lieu à des signaux de frottement interne en effectuant des sauts sans migrer avec la configuration visible  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et en migrant via des configurations visibles.

Le premier pic expérimental correspondrait à l'effet de cage, n'entraînant pas de migration, entre BO via  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  avec une énergie  $E_r=0,14$  eV à comparer avec  $E_r^{exp}=0,17 \pm 0,01$  eV. Le second pic correspondrait à la migration de BO vers BO via BS avec une énergie  $E_r=0,23$  eV à comparer avec  $E_r^{exp}=0,27 \pm 0,02$  eV. Ensuite, la migration à trois dimensions est bien retrouvée en *ab initio* avec des énergies  $E_m=0,23-0,26$  eV à comparer avec  $E_m^{exp}=0,30 \pm 0,03$  eV.

## 8.6 Conclusion

La migration *ab initio* des auto-interstitiels est très légèrement anisotrope, ces défauts migrant préférentiellement dans le plan de base comme la lacune. Plusieurs mécanismes de saut interviennent dans la mobilité de ces défauts.

Il existe un effet de cage entre les configurations BO et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  qui effectuent des sauts bilatéraux sans migrer avec des énergies de 0,14 et 0,02 eV. La migration basale s'effectue via BO et BS avec une énergie de 0,23 eV et la migration non basale s'effectue via BO,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et O avec une énergie de 0,26 eV. Il existe aussi une migration hélicoïdale très rapide de type dumbbell-crowdion entre les configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et Cb. Cette migration peut être activée à partir de BO avec une énergie  $E_m=0,30$  eV. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus au stade I des expériences de revenu de résistivité électrique où un auto-interstitiel migre en trois dimensions avec une énergie de 0,26 eV. Un calcul

des coefficients de diffusion permet d'obtenir un rapport d'anisotropie  $D_{\parallel}/D_{\perp} \approx 0,8$  à 1064 K.

Afin de conforter nos résultats *ab initio* à température nulle, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*. Ces résultats sont en très bon accord avec le paysage énergétique des auto-interstitiels à température nulle. Les mécanismes de sauts obtenus en statique ont été retrouvés : l'effet de cage  $\text{BO} \leftrightarrow \text{C}_{\{10\bar{1}1\}}$ , les principales migrations basales et non basales et la migration hélicoïdale. Les migrations observées sont globalement isotropes. Nos cinq nouvelles configurations d'auto-interstitiel ont été identifiées et aucune autre nouvelle configuration n'a été détectée. Le seul effet significatif de la température constaté serait la non-observation de la configuration S lors des différentes simulations. Les rapports d'anisotropie obtenus par ces simulations sont proches de la valeur calculée à partir des calculs statiques.

Nos résultats *ab initio* sont en désaccord avec les résultats de potentiel empirique utilisés comme données d'entrée dans le modèle de croissance sous irradiation par Christian et Barbu [138]. Celui-ci repose sur la différence d'anisotropie de diffusion des défauts ponctuels (D.A.D.). Il considère une migration isotrope de la lacune et anisotrope des auto-interstitiels, avec une migration préférentielle dans le plan basal. Les résultats *ab initio* prédisent que la lacune migre de manière anisotrope, préférentiellement dans le plan de base, et que les auto-interstitiels migrent de manière très légèrement anisotrope, dans le même plan basal que la lacune. Le modèle D.A.D. devrait donc être révisé pour Zr hc. Des études complémentaires sont nécessaires. La germination et la croissance des boucles de dislocations, lacunaires ou interstitielles, comme les impuretés pourraient piloter la croissance sous irradiation.

L'auto-interstitiel détecté dans les expériences de spectroscopie mécanique pourrait être BO. Il donnerait lieu à des pics de frottement interne en se réorientant et en migrant via des configurations visibles dans ces expériences. Le premier pic expérimental correspondrait à la réorientation sans migration de BO vers  $\text{C}_{\{10\bar{1}1\}}$  avec une énergie  $E_r = 0,14$  eV (expérience :  $E_r^{exp} = 0,17 \pm 0,01$  eV). Le second pic correspondrait à la migration de BO vers BO via BS avec une énergie  $E_r = 0,23$  eV (expérience :  $E_r^{exp} = 0,27 \pm 0,02$  eV). La migration à trois dimensions est retrouvée en *ab initio* avec des énergies  $E_m = 0,23-0,26$  eV (expérience :  $E_m^{exp} = 0,30 \pm 0,03$  eV).



# Conclusion

Ce travail consistait à déterminer par des calculs de structure électronique *ab initio* DFT (Théorie de la fonctionnelle de la Densité) la structure, la stabilité et la mobilité des défauts ponctuels isolés, lacune ou auto-interstitiels, ou en petits amas dans le zirconium hexagonal compact.

Afin de réaliser cette étude, nous avons effectué des calculs *ab initio*, en potentiel empirique et en Monte Carlo cinétique. Nos résultats sur Zr hc ont été comparés avec ceux que nous avons obtenus dans Ti et Hf hc. Pour les calculs *ab initio*, notre choix s'est porté sur le code SIESTA qui utilise une base d'orbitales localisées. Cela permet d'effectuer en principe des calculs plus rapidement et avec davantage d'atomes que les codes d'ondes planes habituellement utilisés. Nous avons cependant dû développer, optimiser et valider cette base, ainsi que le pseudopotentiel, pour chaque métal. Ces optimisations et validations ont été réalisées sur les propriétés de volume, les énergies de formation des défauts ponctuels et sur les énergies de migration de la lacune.

Nos résultats sur la formation et la migration de la lacune sont en bon accord avec les expériences. Les énergies de formation obtenues avec SIESTA sont de 2,08, 2,14 et 2,15 eV pour Ti, Zr et Hf hc. Contrairement aux calculs en potentiel empirique, les calculs *ab initio* prédisent une légère anisotropie de migration de la lacune d'environ 0,10-0,15 eV dans Zr hc (0,05 eV dans Ti et Hf) avec une lacune qui migre préférentiellement dans le plan basal. Cette anisotropie est reliée à une importante relaxation du système au col de la migration basale. Nos résultats sur la diffusion de la lacune sont en bon accord avec les expériences pour Zr et Hf (énergie d'activation et préfacteur  $D_0$ ). Un désaccord est obtenu pour Ti qui possède un préfacteur  $D_0$  trois ordres de grandeurs plus grand que les évaluations standard pour un mécanisme lacunaire. Cela pourrait suggérer que l'auto-diffusion dans Ti hc n'est pas contrôlée par un mécanisme lacunaire ou que celui-ci a des caractéristiques très inhabituelles. Il pourrait aussi s'agir d'un mécanisme auto-interstitiel.

Trois configurations de bilacune avec une énergie de liaison positive ont été mises en évidence par des calculs *ab initio* dans Zr et Ti, deux dans Hf. La plus stable des configurations est non basale contrairement aux résultats issus de potentiel empirique. La bilacune peut migrer parallèlement au plan basal en effectuant des sauts entre des configurations non basales avec une énergie de 0,32 eV. Elle peut migrer selon l'axe  $c$  en effectuant des sauts entre des configurations basales et non basales avec une énergie de 0,33 eV.

Des simulations en Monte Carlo cinétique ont été réalisées afin d'étudier la diffusion lacunaire et bilacunaire dans Zr hc, elles confirment que la migration des bilacunes est

isotrope. L'influence des bilacunes sur l'auto-diffusion est négligeable pour les températures qui nous intéressent. Cependant, sous irradiation, les bilacunes peuvent contribuer à la diffusion car la production locale de défauts résultant des dommages d'irradiation augmente la concentration relative de bilacunes. La migration rapide des bilacunes pourrait expliquer la mobilité de défauts lacunaires à basses températures observée après une irradiation aux neutrons.

Nous avons mis en évidence trois nouvelles configurations d'auto-interstitiel métastables de basse énergie,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , et deux nouvelles configurations de col,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  et Cb, qui peuvent toutes se déduire des configurations de haute symétrie par des brisures de symétrie. La configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  est contenue dans un plan pyramidal de type  $\Pi_1$ . Ces cinq nouvelles configurations ont été retrouvées en *ab initio* dans Ti et Hf hc avec SIESTA et dans Zr hc en ondes planes. En potentiel empirique,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  est instable mais les quatre autres configurations sont retrouvées métastables.

Les énergies de formation des auto-interstitiels augmentent entre Ti, Zr et Hf. La stabilité relative des auto-interstitiels à 97 atomes dans ces trois métaux présente quelques similitudes comme le fait que BO soit toujours la configuration la plus stable. Afin d'obtenir des énergies convergées avec la taille de la supercellule, il est pertinent de choisir la géométrie de la supercellule en fonction du champ de déplacement induit par le défaut, ce que nous avons fait. Dans Zr hc, la configuration BO est la plus stable avec une énergie de formation de 2,96 eV. Les configurations C, BC, T, BT,  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  et Cb sont instables. L'auto-interstitiel BO est suivi par un ensemble de six configurations O,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$ , S, BS,  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  avec des énergies de formation allant de 3,08 à 3,24 eV. Les incertitudes dues à SIESTA liées à la base localisée, au pseudopotentiel, à la GGA etc..., ne permettent pas de conclure précisément sur la stabilité relative de ces sept configurations. Cependant, la configuration basale BO devrait être la plus stable à température nulle.

La migration *ab initio* des auto-interstitiels est très légèrement anisotrope, ces défauts migrant préférentiellement dans le plan de base comme la lacune. Plusieurs mécanismes de saut interviennent dans la mobilité de ces défauts. Il existe un effet de cage entre les configurations BO et  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  qui effectuent des sauts sans migrer avec des énergies de 0,14 et 0,02 eV. La migration basale de la configuration BO s'effectue via BS avec une énergie de 0,23 eV et la migration non basale s'effectue via BO,  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  et O avec une énergie de 0,26 eV. Il existe aussi un mécanisme de migration hélicoïdale unidimensionnelle, parallèle à l'axe  $c$ , très rapide et de type dumbbell-crowdion entre les configurations  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et Cb. Cette migration peut être activée à partir de BO avec une énergie d'environ 0,30 eV. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus au stade I des expériences de revenu de résistivité électrique où un auto-interstitiel migre en trois dimensions avec une énergie de 0,26 eV. Un calcul des coefficients de diffusion permet d'obtenir un rapport d'anisotropie  $D_{\parallel}/D_{\perp} \sim 0,8$  à 1064 K.

Afin de conforter nos résultats *ab initio* à température nulle, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*. Le paysage énergétique des auto-interstitiels obtenu à température nulle a été confirmé par la dynamique moléculaire. Nos cinq nouvelles configurations d'auto-interstitiel ont été identifiées et aucune autre nouvelle configuration n'a été détectée. Le seul effet significatif de la température constaté serait

la non-observation de la configuration S lors des différentes dynamiques moléculaires. Les rapports d'anisotropie obtenus par ces simulations sont proches de la valeur calculée à partir des calculs statiques.

Nos résultats *ab initio* sur la migration des défauts ponctuels sont en désaccord avec les données de potentiel empirique utilisées dans le modèle de croissance sous irradiation D.A.D. communément admis. Celui-ci considère une migration isotrope de la lacune et anisotrope des auto-interstitiels, ceux-ci migrant dans le plan basal en-dessous de 1000 K, pour expliquer la croissance sous irradiation. Les résultats *ab initio* prédisent que la lacune migrent de manière anisotrope, préférentiellement dans le plan de base, et que les auto-interstitiels migrent de manière très légèrement anisotrope, dans le même plan basal que la lacune. Le modèle D.A.D. devrait donc être révisé pour Zr hc afin de tenir compte de ces résultats *ab initio*. Des études complémentaires sont nécessaires. La germination et la croissance des boucles de dislocations, lacunaires ou interstitielles, comme les impuretés pourraient piloter la croissance sous irradiation.

L'auto-interstitiel détecté dans les expériences de spectroscopie mécanique pourrait être la configuration BO. Il donnerait lieu à des pics de frottement interne en se réorientant et en migrant via des configurations visibles dans ces expériences. Le premier pic expérimental correspondrait à la « réorientation » sans migration de BO vers  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  avec une énergie  $E_r=0,14$  eV (expérience :  $E_r^{exp}=0,17\pm 0,01$  eV). Le second pic correspondrait à la migration de BO via BS avec une énergie  $E_r=0,23$  eV (expérience :  $E_r^{exp}=0,27\pm 0,02$  eV). La migration à trois dimensions est retrouvée en *ab initio* avec des énergies  $E_m=0,23-0,26$  eV (expérience :  $E_m^{exp}=0,30\pm 0,03$  eV).

Plusieurs perspectives sont envisageables pour ce travail. D'une part il serait intéressant de poursuivre les calculs *ab initio* sur les petits amas de défauts ponctuels comme les trilacunes ou les di-interstitiels. L'insertion d'impuretés serait intéressante à étudier, la connaissance des interactions entre Zr et par exemple Fe, O, Nb pouvant améliorer notre compréhension du phénomène de croissance sous irradiation. D'autre part il serait judicieux d'ajuster un potentiel empirique sur les données *ab initio* obtenues dans ce travail. Cela permettrait par exemple d'étudier les boucles de dislocations de manière plus quantitative. Enfin, des calculs en Monte Carlo cinétique pourraient être effectués en incluant les données *ab initio* sur les auto-interstitiels, les di-interstitiels etc... comme cela a déjà été fait dans le fer cc. Cette étude nous permettrait d'obtenir une meilleure compréhension de la cinétique des défauts ponctuels et de leurs petits amas dans Zr hc.

L'ensemble de ces études permettra de réviser au mieux le modèle actuel de croissance sous irradiation afin qu'il puisse expliquer ce phénomène encore mal compris aujourd'hui.



# Annexes



# Annexe A

## Ressources informatiques

### A.1 Calculs en potentiel empirique

Les calculs en potentiel empirique ont été effectués avec un seul processeur sous linux sur un PC standard ou sur une machine parallèle avec des processeurs à respectivement 2,4 et 2,0 GHz. Les temps de calcul n'ont pas dépassé la dizaine de minutes, même pour les plus grandes supercellules contenant plus de 20 000 atomes.

### A.2 Calculs *ab initio*

Les calculs *ab initio* avec le code SIESTA ont été effectués de la même manière que pour les calculs en potentiel empirique quand il s'agissait d'évaluer les propriétés de volume du matériau : dans ce cas seuls les atomes de la maille élémentaire sont nécessaires (1 pour la phase cfc, 2 pour la phase hc et 3 pour la phase  $\omega$ ). Pour tous les autres calculs *ab initio* il a été nécessaire d'utiliser le code en mode parallèle. La parallélisation peut s'effectuer sur les points  $k$  ou sur les orbitales. La première méthode est largement utilisée dans les métaux où un grand nombre de points  $k$  est nécessaire pour décrire précisément le système. Il faut alors choisir un nombre de processeurs qui soit un diviseur du nombre de points  $k$ . Cependant, le nombre de points  $k$  varie comme l'inverse du nombre d'atomes, ici typiquement  $N \times N_k \approx 2000$ . Ainsi, quand la supercellule contient un très grand nombre d'atomes  $N$ , le nombre  $N_k$  de points  $k$  devient très faible et il est alors préférable de paralléliser sur les orbitales, ce que nous avons fait. Nos calculs ont finalement été parallélisés sur 4 à 64 processeurs.

Nos calculs *ab initio* parallèles ont été effectués sur une machine parallèle locale et sur des machines parallèles du CCRT (Centre de Calcul Recherche et Technologie) du CEA. Ils disposent tous de réseaux Gigabit pour les connexions et l'administration et d'un réseau supplémentaire pour les échanges entre noeuds via la bibliothèque MPI (Message Passing Interface). Ces machines parallèles sont les suivantes :

- Machine parallèle locale de 48 noeuds de calcul bi-processeurs AMD Opteron Dual Core 2,4 GHz à 4 ou 8 Go par noeud. La machine est dotée d'un réseau Voltaire Infiniband pour

les communications MPI.

- Machines parallèles « nickel » et « chrome » du CCRT de 97+119 noeuds de calcul quadri-processeurs à 4 Go et de 4 noeuds de calcul quadri-processeurs à 8 Go. Les processeurs sont des DIGITAL EV68 à 1,25 Ghz et les machines sont dotés de réseaux HIPPI (High Performance Parallel Interface) pour les communications MPI.

- Machine parallèle « tantale » du CCRT de 138 noeuds de calcul quadri-processeurs AMD Opteron dont 54 noeuds à 1,8 GHz et 4 Go, 2 noeuds à 1,8 GHz et 32 Go, 74 noeuds à 2,4 GHz et 4 Go, et 8 noeuds à 2,4 GHz et 32 Go. La machine est doté d'un réseau Infiniband pour les communications MPI.

### A.3 Calculs en Monte Carlo cinétique

Les calculs en Monte Carlo cinétique ont tous été effectués avec un seul processeur sous linux sur un PC standard avec un processeur à 2,4 GHz. Les temps de calcul étaient typiquement de quelques heures.

# Annexe B

## Constantes élastiques dans les structures hexagonales compactes

### B.1 Constantes élastiques

Le tenseur des constantes élastiques pour les cristaux de symétrie hexagonale compacte s'écrit avec la notation de Voigt sous la forme [183] :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (\text{B.1})$$

Afin de pouvoir calculer les constantes élastiques  $C_{ij}$ , nous avons choisi les matrices de distorsions suivantes et les constantes élastiques qui leur sont associées [157] :

$$e_{11} + e_{12} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{11} + C_{12} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial \epsilon^2}, \quad (\text{B.2})$$

$$e_{11} - e_{12} = \begin{pmatrix} 1 + \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{11} - C_{12} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial \epsilon^2}, \quad (\text{B.3})$$

$$e_{33} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \epsilon \end{pmatrix}; \quad C_{33} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial \epsilon^2}, \quad (\text{B.4})$$

$$e_{44} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \epsilon \\ 0 & 1 & 0 \\ \epsilon & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad C_{44} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E(V, \epsilon)}{\partial \epsilon^2}. \quad (\text{B.5})$$

Afin d'obtenir des variations d'énergie significatives par rapport à la précision du calcul, des déformations de 3 % ont été appliquées ( $\epsilon=0,03$ ).

Par ailleurs, quand une déformation homogène est appliquée à un cristal contenant plus d'un atome par maille élémentaire, deux pour la structure hc, il peut y avoir une relaxation du motif [184]. Il est alors nécessaire de tenir compte de cette contribution de relaxation pour le calcul des constantes élastiques afin d'obtenir des valeurs plus précises. Dans un cristal hc, la constante élastique de cisaillement  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  possède une contribution de relaxation interne.

Pour calculer les constantes élastiques, un ajustement par la méthode des moindres carrés avec un polynôme d'ordre 4 a été effectué sur les points calculés pour chaque valeur de  $\epsilon$ . La contribution des constantes élastiques interne a été obtenue en laissant relaxer les atomes afin qu'ils trouvent leur position d'équilibre pour chaque déformation. L'énergie du système relaxé est alors prise en compte pour le calcul des constantes élastiques.

## B.2 Module de compression

Le module de compression  $B$  d'un système d'énergie  $E$  et de volume  $V$  est défini par l'équation :

$$B = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2} \quad (\text{B.6})$$

où  $V_0$  est le volume de la supercellule non déformée. Le module de compression est alors relié aux constantes élastiques par la relation :

$$B \approx \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + 2C_{13} + \frac{1}{2}C_{33} \right). \quad (\text{B.7})$$

En toute rigueur la formule (B.6) n'est valable que pour les matériaux isotropes. Pour les matériaux hc il s'agit d'une approximation qui n'est valable que si le rapport  $c/a$  ne change pas lorsque le volume varie. Dans notre cas, nous avons vérifié que ces variations de  $c/a$  étaient très faibles.

# Annexe C

## Développement de pseudopotentiels et de bases

### C.1 Zirconium

La méthodologie pour développer un pseudopotentiel pour le zirconium a déjà été traitée [158]. Dans cette annexe, nous allons nous intéresser plus particulièrement au choix des électrons de valence et à la valeur de la portée des fonctions de base.

Le zirconium possède une configuration électronique  $[\text{Kr}]4d^25s^2$  dans son état fondamental. Les travaux DFT précédents ont montré qu'un pseudopotentiel sans électrons de semi-cœur ne prédisait pas la meilleure description de l'état fondamental. La configuration  $4d^15s^3$  est celle qui minimise l'énergie de l'atome avec un calcul « tous électrons ».

Il y a aussi un recouvrement spatial marqué entre les fonctions d'onde 4p et 4d de Zr. Il a donc été pertinent d'ajouter les états 4p dans la configuration de valence du pseudopotentiel (états de semi-cœur). Une étude avec des pseudopotentiels construits sur les configurations de valence  $4d^15s^3$  et  $4p^64d^15s^3$  montre effectivement que cette dernière est bien meilleure pour décrire l'état fondamental de Zr [158].

Cette configuration de valence a été reprise pour d'autres études DFT dans Zr hc [36]. La configuration électronique de Zr dans son état fondamental avec davantage d'orbitales a été choisie pour construire des pseudopotentiels, comme  $4s^24p^64d^25s^2$  dans d'autres études [114], ce qui implique des temps de calcul plus longs.

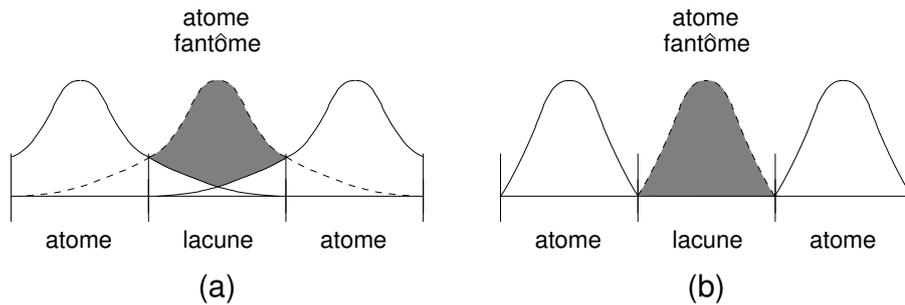
Dans ce travail nous avons testé plusieurs configurations de valence pour construire nos pseudopotentiels de Zr,  $5s^14p^64d^3$ ,  $5s^24p^64d^2$  et  $4s^24p^64d^2$ , en faisant varier la portée des fonctions de base. Bien choisir la portée de ces fonctions de base est essentiel. Les rayons de coupure pour le pseudopotentiel sont déterminés de telle sorte à ce que les raccords entre la fonction d'onde et la pseudo-fonction d'onde soient doux, comme cela est schématisé sur la Fig. 2.2.

La configuration atomique de valence qui nous a permis d'obtenir les meilleurs résultats, présentés au chapitre 5, est  $5s^14p^64d^3$  avec des rayons de coupure respectivement de

1,26, 0,74 et 0,69 Å.

Le choix des rayons de coupure pour la base se fait différemment. Pour une configuration de valence donnée, une série de calculs sur une maille primitive hexagonale est effectuée avec des bases possédant des rayons de coupure différents. La base qui minimise l'énergie est considérée comme la meilleure et les rayons de coupure sont ainsi choisis.

Une importante correction de complétude de base pour la lacune peut signifier que la base n'est pas suffisamment complète, voir Fig. C.1. Nous avons choisi que cette correction ne devait pas entraîner une variation sur l'énergie de formation de la lacune supérieure à 0,1 eV. Sur la Fig. C.1(a) les orbitales sont relativement étendues, la correction de complétude de base est représentée par la zone grisée. Sur la Fig. C.1(b) les orbitales ne sont pas assez étendues, la correction de complétude de base est plus importante que sur la Fig. C.1(a). Pour corriger cela, plusieurs solutions sont envisageables : augmenter le nombre de fonctions par orbitales, augmenter le nombre d'orbitales ou augmenter la portée des fonctions de base. Ces solutions dépendent de l'élément étudié et de la nature des liaisons chimiques. Dans notre cas nous avons eu tendance à augmenter la portée des fonctions de base.



**Fig. C.1 :** Représentation schématique à une dimension de la correction de complétude de base avec insertion d'un atome fantôme situé sur la lacune. Les courbes représentent les orbitales électroniques des atomes.

## C.2 Titane et Hafnium

Une démarche similaire a été effectuée pour Ti et Hf. Dans leur état fondamental, Ti possède une configuration électronique  $[\text{Ar}]3d^24s^2$  et Hf une configuration électronique  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^26s^2$ .

Les pseudopotentiels testés pour Ti ont été construits sur des configurations de valence  $3s^23p^63d^2$  et  $4s^23p^63d^2$  et pour Hf sur des configurations de valence  $6s^25p^65d^2$  et  $6s^25d^2$  avec toute une série de rayons de coupure différents.

Les configurations atomiques de valence qui nous ont permis d'obtenir les meilleurs résultats, présentés au chapitre 5, sont  $4s^23p^63d^2$  pour Ti et  $6s^25d^2$  pour Hf avec des rayons de coupure respectivement de 1,37, 0,76, 0,82 Å pour Ti et 1,32, 0,82 Å pour Hf.

# Annexe D

## Validation d'une base et d'un pseudopotentiel de Zr pour le code SIESTA

### D.1 Energies de formation et de migration de la lacune dans Zr hc

Les énergies de formation et de migration de la lacune obtenues en *ab initio* sont reportées dans le tableau D.1. Seuls les résultats PW(2) ont été obtenus à pression constante, l'énergie de formation variant très peu par rapport à celle obtenue à volume constant (0,01 eV [36]).

Les énergies de formation obtenues avec SIESTA sont en excellent accord avec les résultats issus de PWSCF (PW(1) et PW(1)-TM), notamment en GGA avec et sans relaxation du système. Les énergies de formation obtenues avec PW(2) sont légèrement plus basses que celles obtenues avec SIESTA et PWSCF. Les énergies obtenues avec SIESTA sont surestimées en moyenne de 0,19 eV en LDA et de 0,12 eV en GGA par rapport à celles obtenues en ondes planes.

Les corrections de complétude de base ont fait diminuer l'énergie de formation de la la-

	LDA			GGA			
	SIESTA	PW(1) [114]	PW(2) [156]	SIESTA	PW(1)-TM	PW(1) [114]	PW(2) [156]
$E_f^V$	2,29 (2,38)	2,21	1,99	2,17 (2,20)	2,12 (2,17)	2,14 (2,19)	1,90 (1,97)
$E_{m\perp}^V$	0,39	0,36		0,51	0,51	0,47	0,39
$E_{m\parallel}^V$	0,59	0,58		0,67	0,67	0,75	0,57

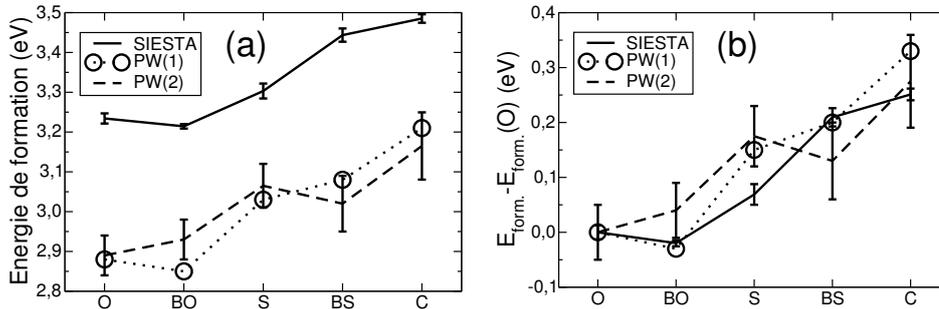
**Tab. D.1 :** Energies de formation et de migration de la lacune à 35 atomes (en eV);  $E_{m\perp}^V$  désigne l'énergie de migration basale et  $E_{m\parallel}^V$  l'énergie de migration non-basale de la lacune. Les énergies entre parenthèses ont été obtenues sans relaxation du système.

cune d'environ 0,1 eV, ce qui n'est pas trop excessif. Ce résultat tend à montrer que la base optimisée de Zr pour SIESTA est assez complète avec des portées d'interaction suffisantes.

Les énergies de migration obtenues avec SIESTA sont aussi en bon accord avec les résultats en ondes planes. Cet accord est très bon en LDA entre SIESTA et PW(1) et excellent en GGA entre SIESTA et PW(1)-TM.

## D.2 Energies de formation des auto-interstitiels dans Zr hc

Afin de valider notre base et notre pseudopotentiel sur les énergies de formation des auto-interstitiels, nous avons effectué des calculs avec SIESTA sur les configurations proposées par Johnson et Beeler (voir Fig. 3.1) en LDA et en GGA, à volume par atome constant et à pression constante, à 37 et 97 atomes. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus en ondes planes PW(1) et PW(2) : voir Fig. D.1. Les résultats de PW(1) ont seulement été obtenus à volume constant<sup>1</sup>. Les configurations T et BT n'ont pas été étudiées avec PW(1) et BC n'a pas été étudiée avec PW(2).



**Fig. D.1** : Energies de formation des auto-interstitiels à 97 atomes dans Zr hc : comparaisons entre les résultats SIESTA et les résultats en ondes planes PW(1) et PW(2). Les barres d'erreur représentent la dispersion entre des résultats obtenus à pression constante et à volume constant (pour PW(1) et PW(2)) ou à volume par atome constant (pour SIESTA). Les énergies de formation sont reportées en (a) et les stabilités relatives par rapport à la configuration O sont reportées en (b).

Les configurations O, BO, S, BS et C sont stables ou métastables avec tous les codes *ab initio*. L'instabilité de T, qui tombe en S, a été observée avec SIESTA et PW(2) et l'instabilité de BC, qui tombe en BO, a été observée avec SIESTA et PW(1). La configuration BT a été trouvée haute en énergie, approximativement 4,55 et 4,08 eV avec respectivement SIESTA et PW(2) à 97 atomes. Sur la Fig. D.1(a), les énergies obtenues

<sup>1</sup>En raison des temps de calcul relativement longs pour effectuer des simulations à pression constante en ondes planes (l'énergie de coupure doit être choisie bien plus grande que pour un calcul à volume constant).

avec le code SIESTA sont plus grandes que celles obtenues en ondes planes. Cela n'est pas primordial pour la suite de notre travail car nous nous intéressons davantage à la stabilité relative des auto-interstitiels qu'à la valeur exacte de leur énergie de formation. Cette différence est moins importante à 97 atomes qu'à 37 atomes et va de 0,16 à 0,34 eV, pour respectivement S et BS avec PW(2), et de 0,25 à 0,36 eV pour respectivement S et BO avec PW(1). La configuration O est légèrement plus stable que BO avec PW(2), contrairement à PW(1) et SIESTA où la configuration BO est la plus stable. Par ailleurs, la stabilité relative des auto-interstitiels est la même entre SIESTA et PW(1) : BO, O, S, BS et C. Sur la Fig. D.1(b) est reportée la stabilité relative des auto-interstitiels en fonction de la configuration O. Les résultats SIESTA sont très proches de ceux obtenus en ondes planes avec une légère différence pour S et un excellent accord entre PW(1) et SIESTA pour O, BO et BS. Ainsi, il n'y a pas de différence significative entre les résultats en ondes planes et les résultats obtenus avec SIESTA.

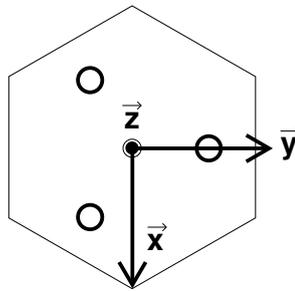
La même analyse peut être faite pour des calculs effectués en LDA. La stabilité relative des auto-interstitiels est similaire entre un résultat obtenu avec SIESTA et un résultat obtenu en ondes planes. Par contre la différence d'énergie de formation entre SIESTA et ondes planes est bien plus importante en LDA.



# Annexe E

## Rotation sur site des configurations dumbbell

Les calculs de rotation sur site des configurations dumbbell ont été effectués avec une contrainte sur l'angle de rotation. Les trois axes de rotation que nous avons utilisés sont confondus avec les vecteurs  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  et  $\vec{z}$  du repère cartésien orthonormé  $\{x, y, z\}$  illustré sur la Fig. E.1. Pour obtenir les nouvelles configurations de dumbbell à partir des configurations S et BS, les rotations peuvent se faire autour de n'importe laquelle des directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  pour  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  et  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  (représentées ici par  $\vec{y}$ ), et  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$  pour  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  (représentées ici par  $\vec{x}$ ).



**Fig. E.1** : Représentation schématique du repère cartésien orthonormé  $\{x, y, z\}$  utilisé pour effectuer les rotations sur site des configurations dumbbell (projection dans le plan de base). Les cercles représentent des atomes décalés de  $c/2$  par rapport au plan basal.

Premièrement, considérons le cas où l'axe de rotation  $\vec{R}$  est confondu avec le vecteur  $\vec{x}$  ou  $\vec{y}$ . Nous construisons alors une série de configurations dumbbell en faisant varier l'angle entre ces configurations et la configuration de départ (S ou BS). Avant relaxation du système, si l'axe de rotation est confondu avec le vecteur  $\vec{x}$  (resp.  $\vec{y}$ ), les configurations de dumbbell sont contenues dans le plan  $\{y, z\}$  (resp.  $\{x, z\}$ ), *i.e.* dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation, voir Fig. E.2. Pour des raisons numériques, il est préférable de traduire cette contrainte sur l'angle par une contrainte linéaire sur les coordonnées, c'est à dire qui

s'écrive sous la forme

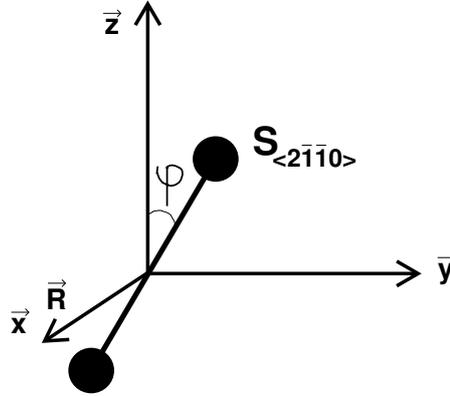
$$\vec{X} \cdot \vec{G} = \text{constante} \quad (\text{E.1})$$

où  $\vec{X}$  est le vecteur à  $3N$  composantes des coordonnées atomiques et  $\vec{G}$  un vecteur constant. En pratique nous avons contraint non pas l'angle du dumbbell avec l'axe  $z$  à être constant, mais l'angle de la projection dans le plan  $\{y, z\}$  (resp.  $\{x, z\}$ ) à être constant, égal à  $\varphi$ . Nous avons alors

$$G = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -\tan(\varphi) \\ 0 \\ -1 \\ \tan(\varphi) \end{pmatrix},$$

les autres composantes étant nulles.

La contrainte appliquée est linéaire, elle consiste à garder l'angle  $\varphi$  entre le dumbbell et l'axe  $c$  constant au cours de la relaxation du système. Le dumbbell peut donc sortir du plan dans lequel il était initialement contenu tant que l'angle  $\varphi$  reste constant.



**Fig. E.2 :** Représentation schématique de la rotation de la configuration dumbbell  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$  autour du vecteur  $\vec{R}$  représentant l'axe de rotation, confondu avec le vecteur  $\vec{x}$  du repère cartésien orthonormé  $\{x, y, z\}$ .

De même, nous avons considéré le cas où l'axe de rotation  $\vec{R}$  est confondu avec le vecteur  $\vec{z}$ . Nous construisons alors une série de configurations dumbbell en faisant varier l'angle  $\theta$  entre les projections dans le plan basal  $\{x, y\}$  de ces configurations et de la configuration de départ ( $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$ ,  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  ou  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$ ). La contrainte qui consiste à garder l'angle  $\theta$  constant au cours de la relaxation du système est également linéaire.

# Annexe F

## Tenseur des contraintes des auto-interstitiels

Des calculs ont été effectués à 97 atomes avec SIESTA à volume total constant afin d'obtenir la matrice du tenseur des contraintes pour chaque configuration d'auto-interstitiel. Les résultats sont présentés ci-dessous (en eV.Ång<sup>-3</sup>).

L'anisotropie du tenseur des contraintes obtenu donne une première estimation de l'anisotropie du champ de déplacement élastique associé, qui est à l'origine du signal mesuré en diffusion Huang. Ces calculs confirment la forte anisotropie de la configuration S. Ils montrent inversement que par rapport à ce que nous pourrions nous attendre, les configurations O et BO sont respectivement moins isotrope et moins anisotrope que prévu.

$$\begin{array}{l} \text{Configuration O} \\ \begin{pmatrix} -0.006751 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & -0.006755 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.009019 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Configuration BO} \\ \begin{pmatrix} -0.008010 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & -0.008015 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.005475 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Configuration S} \\ \begin{pmatrix} -0.004976 & 0.000000 & 0.000000 \\ 0.000000 & -0.004987 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.010628 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Configuration BS} \\ \begin{pmatrix} -0.008398 & 0.001045 & 0.000000 \\ 0.001045 & -0.009606 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.004572 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Configuration C} \\ \begin{pmatrix} -0.007977 & 0.000001 & -0.000658 \\ 0.000001 & -0.004911 & 0.000000 \\ -0.000660 & 0.000000 & -0.009093 \end{pmatrix} \end{array}$$

Configuration BC

→ instable, tombe en BO

Configuration T

→ instable, tombe en S

Configuration BT

$$\begin{pmatrix} -0.007769 & 0.000001 & 0.000000 \\ 0.000001 & -0.007771 & 0.000000 \\ 0.000000 & 0.000000 & -0.007500 \end{pmatrix}$$

Configuration  $S_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$

$$\begin{pmatrix} -0.006543 & -0.000435 & -0.000692 \\ -0.000435 & -0.006035 & -0.000400 \\ -0.000693 & -0.000400 & -0.009554 \end{pmatrix}$$

Configuration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$

$$\begin{pmatrix} -0.007620 & -0.000761 & -0.001203 \\ -0.000761 & -0.006774 & -0.000707 \\ -0.001203 & -0.000707 & -0.007439 \end{pmatrix}$$

Configuration  $S_{\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle}$

$$\begin{pmatrix} -0.007535 & 0.000000 & -0.000780 \\ 0.000000 & -0.004684 & 0.000000 \\ -0.000780 & 0.000000 & -0.009780 \end{pmatrix}$$

Configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$

$$\begin{pmatrix} -0.008217 & 0.000000 & -0.000174 \\ 0.000000 & -0.008026 & -0.000001 \\ -0.000175 & -0.000001 & -0.005936 \end{pmatrix}$$

Configuration Cb

$$\begin{pmatrix} -0.006314 & 0.000537 & 0.000659 \\ 0.000537 & -0.006221 & -0.000446 \\ 0.000659 & -0.000446 & -0.009563 \end{pmatrix}$$

# Annexe G

## Structure et stabilité des di-interstitiels dans Zr hc

Un di-interstitiel est un amas de deux auto-interstitiels possédant une énergie de liaison positive *i.e.* avec une interaction attractive entre les deux défauts. Il existe au moins sept configurations stables d'auto-interstitiels, et six instables, qui peuvent prendre des orientations différentes et il est concevable qu'un amas de deux configurations instables soit métastable. Ainsi, il faudrait étudier plus de quatre cents configurations de di-interstitiel différentes pour obtenir la stabilité relative globale de ces défauts. Le but de ce travail n'est pas de réaliser une telle étude. Cependant nous pouvons nous intéresser à quelques di-interstitiels, notamment ceux formés par les configurations les plus stables, afin d'avoir un ordre de grandeur de leur énergie de formation.

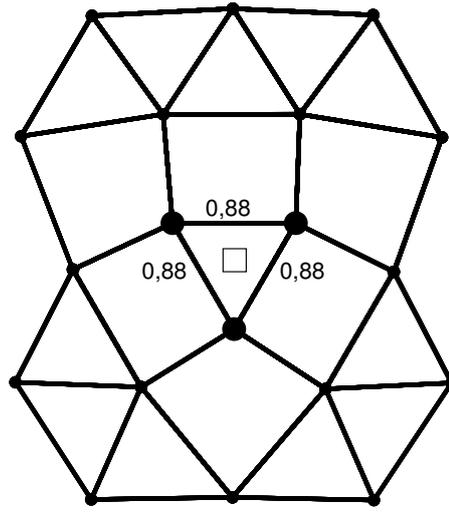
Des calculs ont été effectués avec le potentiel empirique WM1 sur des amas contenant des auto-interstitiels de type BO, O et S. Les deux configurations les plus stables sont de type BO-O, où les deux auto-interstitiels sont initialement alignés selon l'axe  $c$ , et de type BO-BO, où les deux auto-interstitiels sont initialement distants de  $a$  dans le plan de base. Les énergies de formation sont comprises entre 6,5 et 8,1 eV et sont typiquement un peu plus grandes que de celles obtenues par Diego *et al.* (5,9-6,7 eV) [106]. Les énergies de liaison sont comprises entre 0,5 et 2,1 eV (Diego *et al.* :  $E_l=0,7-0,9$  eV). Cela indique que les auto-interstitiels ont tendance à s'agglomérer pour former de petits amas.

Des calculs *ab initio* ont été effectués dans Zr hc à 97 atomes avec le code SIESTA. La plus stable des configurations de di-interstitiel étudiées est de type BO-BO avec une énergie de formation de 5,39 eV à pression constante (5,45 eV à volume par atome constant). L'énergie de liaison est attractive et vaut 1,03 eV. Ici encore les auto-interstitiels ont tendance à s'agglomérer pour former de petits amas. Cette configuration est représentée après relaxation du système sur la Fig. G.1. Elle est analogue à la configuration de bilacune (c) représentée sur la Fig. 6.9. Après relaxation du système, l'amas est constitué de trois auto-interstitiels positionnés sur des sites basal octaédriques (BO) et d'une lacune située sur un site cristallin, au centre du triangle formé par les trois auto-interstitiels.

Le di-interstitiel de type BO-O possède une énergie de formation de 5,45 eV à pression constante (5,50 eV à volume par atome constant). L'énergie de liaison est attractive et

vaut 1,01 eV. Relaxée, cette configuration se rapproche géométriquement de la précédente à la différence près que les trois atomes de l'amas ne sont pas contenus dans le plan basal, ils sont légèrement décalés selon l'axe  $c$ .

Comme pour celles des auto-interstitiels, les énergies de formation *ab initio* des di-interstitiels sont plus faibles que celles obtenues en potentiel empirique. Bacon avait indiqué que le di-interstitiel le plus stable avec un potentiel de paire est un amas de deux configurations BO adjacentes dans le même plan basal [91]. En *ab initio* avec le code SIESTA, l'énergie de formation de cette configuration est de 5,39 eV.



**Fig. G.1** : Configuration relaxée de di-interstitiel de type BO-BO obtenue avec SIESTA dans Zr hc avec 97 atomes. L'amas est formé de trois auto-interstitiels, représentés par les disques noirs placés sur des sites basal octaédriques, et d'une lacune, représentée par un carré au centre des auto-interstitiels. La longueur des liaisons est indiquée en unité de paramètre de maille.

# Annexe H

## Exemple de mécanisme de migration mixte basale-non basale

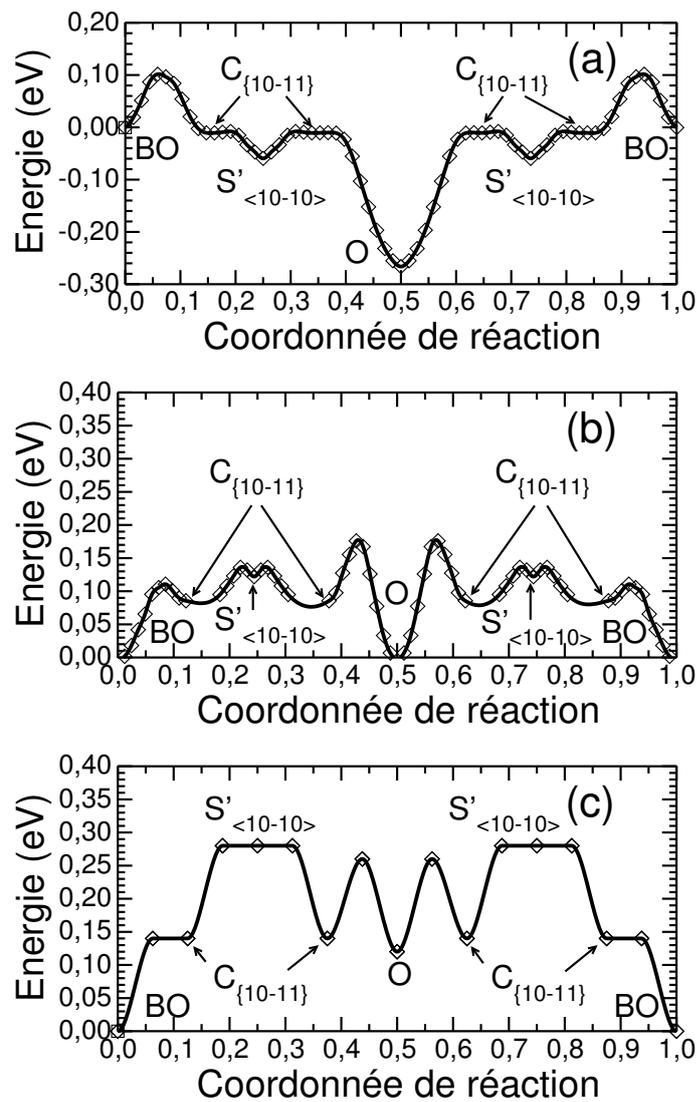
Nous nous intéressons ici à un exemple de succession complexe de sauts de l'auto-interstitiel,  $BO \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow O \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow BO$ , entraînant une migration basale et/ou une migration non basale. La Fig. H.1 présente les barrières d'énergie pour ce mécanisme avec différentes tailles de supercellule. La hauteur de la barrière est de 0,28 eV pour  $N=\infty$ , ce qui est très proche de celles des deux autres mécanismes de migration non basale présentés au chapitre 8 (0,26 et 0,29 eV).

Par cette succession de sauts, la configuration BO peut effectuer 576 combinaisons différentes de sauts successifs :

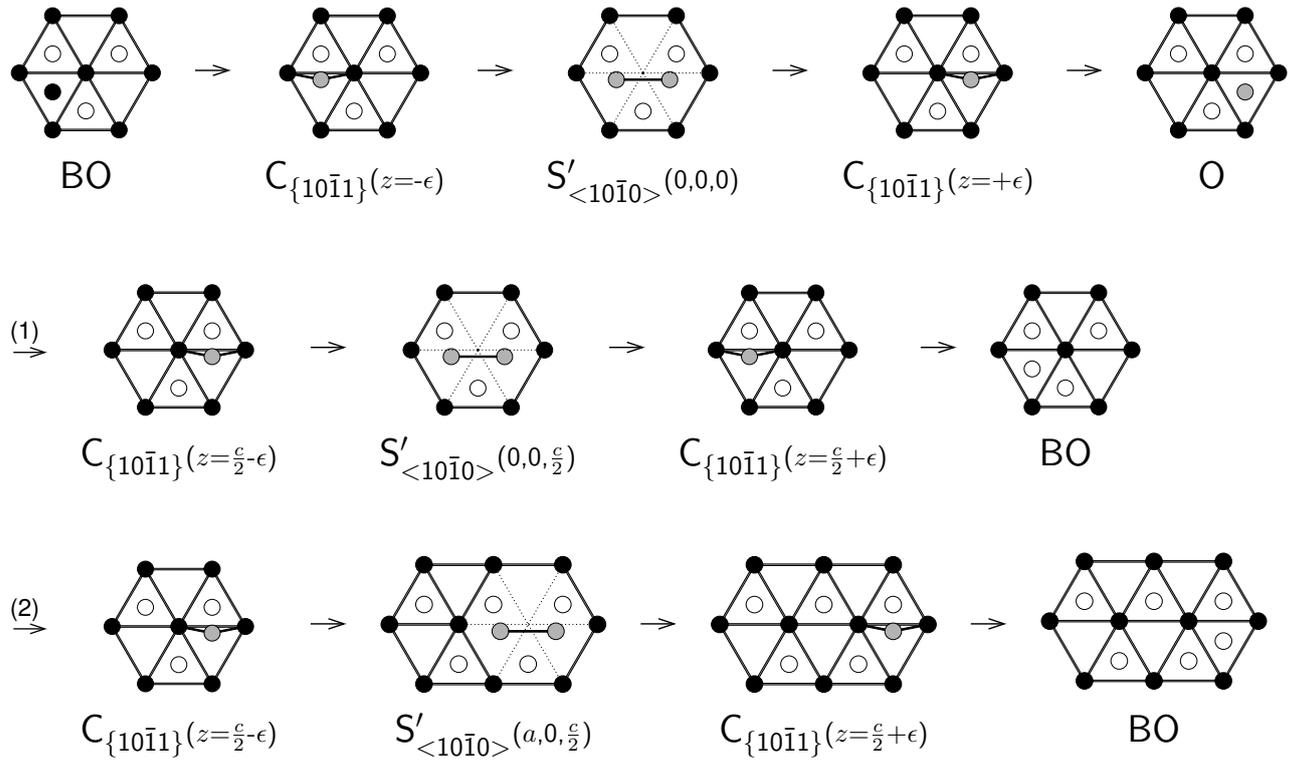
- 84 sauts n'entraînent pas de migration,
- 168 sauts entraînent une migration basale d'une longueur  $a$ ,
- 36 sauts entraînent une migration basale d'une longueur  $2a$ ,
- 84 sauts entraînent une migration non basale d'une longueur  $c/2$  (Fig. H.2, chemin (1)),
- 168 sauts entraînent une migration non basale d'une longueur  $c/2$  et une migration basale d'une longueur  $a$ ,
- 36 sauts entraînent une migration non basale d'une longueur  $c/2$  et une migration basale d'une longueur  $2a$  (Fig. H.2, chemin (2)).

Par exemple, il n'y a pas de migration si sur le chemin (1), voir Fig. H.2, la configuration O saute sur une configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  située en  $z=+\epsilon$  (au lieu de  $z=\frac{c}{2}-\epsilon$ ). Si ce même saut s'effectue sur le chemin (2), la configuration BO va migrer basalement d'une longueur  $2a$ . Si à la suite de ce même saut, sur le chemin (1) ou (2), la configuration  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  saute vers la configuration  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  dont elle est issue (saut « aller-retour »  $C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}}$ ), la configuration BO va migrer basalement d'une longueur  $a$ . Enfin, Il y a une migration non basale d'une longueur  $c/2$  et une migration basale d'une longueur  $a$  s'il y a un saut « aller-retour »  $C_{\{10\bar{1}1\}} \rightarrow S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle} \rightarrow C_{\{10\bar{1}1\}}$  sur le chemin (1) ou (2).

Ainsi, 408 sauts contribuent à la migration basale de BO et 288 à sa migration selon l'axe  $c$ . Ce mécanisme contribue donc davantage à la migration basale qu'à la migration non basale des auto-interstitiels.



**Fig. H.1** : Exemple de barrière de migration mixte basale-non basale des auto-interstitiels dans Zr hc, (a) : à  $N=37$  atomes, (b) : à  $N=97$  atomes, (c) : pour  $N=\infty$ .



**Fig. H.2 :** Représentation schématique d'un exemple de mécanisme de migration basale et/ou non basale de la configuration BO présentés sur la Fig. H.1 (projection dans le plan de base). Les disques noirs et blancs représentent respectivement les atomes dans le plan basal ( $z=0$ ) et ceux situés sur un plan basal adjacent ( $z=\frac{c}{2}$ ). Les disques gris représentent les atomes situés de part et d'autre de ces deux plans basaux ; la coordonnée selon  $z$  des configurations  $C_{\{10\bar{1}1\}}$  ( $\epsilon \approx \frac{c}{10}$ ) et les points sur lesquels sont centrées les configurations dumbbell non basale  $S'_{\langle 10\bar{1}0 \rangle}$  sont précisés. Toutes les configurations O sont situées en  $z=\frac{c}{4}$ . Ce mécanisme de migration peut entraîner plusieurs types migrations (voir texte), deux exemples sont donnés ici : une migration purement non basale (chemin (1)) et une migration mixte basale/non basale (chemin (2)). Les atomes autour du défaut ne sont pas relaxés.



# Bibliographie

- [1] **Vérité G., Willaime F. et Fu C.C.**, Solid State Phenomena **129** (2007), p. 75
- [2] **Vérité G., Willaime F., Athènes M. et Fu C.C.**, J. Nucl. Mater. (soumis)
- [3] **Vérité G., Willaime F. et Fu C.C.**, (en préparation)
- [4] **Lemaignan C.**, Note technique DEC/DIR/06-001 - Ind. 0 (2006)
- [5] **Goldak J., Lloyd L.T. et Barrett C.S.**, Phys. Rev **144** (1966), p. 478
- [6] **Trinite V.**, Thèse de l'Ecole Polytechnique, France (2006)
- [7] **Xia H., Ruoff A.L. et Vohra Y.K.**, Phys. Rev. B **44** (1991), p. 10374
- [8] **Ashcroft N.W. et Mermin N.D.**, *Physique des solides* (EDP Sciences, Paris, 2003)
- [9] **Daw M.S. et Baskes M.I.**, Phys. Rev. B **29** (1984), p. 6443
- [10] **Baskes M.I.**, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), p. 2666
- [11] **Baskes M.I. et Johnson R.A.**, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **2** (1994), p. 147
- [12] **Ouyang Y., Zhang B., Liao S. et Jin Z.**, Z. Phys. B **101** (1996), p. 161
- [13] **Zhang B., Ouyang Y., Liao S. et Jin Z.**, Physica B **262** (1999), p. 218
- [14] **Finnis M.W. et Sinclair J.E.**, Phil. Mag. A **50** (1984), p. 45
- [15] **Friedel J.**, dans *Electrons*, vol. I de *Physics of Metals* édité par Ziman (Pergamon, Londres, 1969)
- [16] **Ducastelle F.**, J. Phys. (Paris) **31** (1970), p. 1055
- [17] **Rosato V., Guillopé M. et Legrand B.**, Philos. Mag. A **59** (1989), p. 321
- [18] **Hohenberg P. et Kohn W.**, Phys. Rev. B **136** (1964), p. 864
- [19] **Kohn W. et Sham L.**, Phys. Rev. A **140** (1965), p. 1133
- [20] **Jones R.O. et Gunnarsson O.**, Rev. of Mod. Phys. **61** (1989), p. 689
- [21] **Kübler J. et Eyert V.**, dans *Materials science and technology*, édité par Cahn R.W., Haasen P. et Kramer E.J., vol. 3A, chap. I, (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992)
- [22] **Troullier N. et Martins J.L.**, Solid State Communications **74** (1990), p. 613
- [23] **Troullier N. et Martins J.L.**, Phys. Rev. B **43** (1991), p. 1993
- [24] **Baroni S., Dal Corso A., de Gironcoli S. et Giannozzi P.**, [http ://www.pwscf.org](http://www.pwscf.org)

- [25] **Kresse G. et Hafner J.**, Phys. Rev. B **47** (1993), p. 558 ; *ibid* **49** (1994) p. 14251
- [26] **Kresse G. et Hafner J.**, J. Phys. C Condens. Mater. **6** (1996), p. 8245
- [27] **Projet commun de l'Université Catholique de Louvain**,  
<http://www.abinit.org>
- [28] **Ordejón P., Artacho E. et Soler J.M.**, Phys. Rev. B (Rapid Commun.) **53** (1996), p. 10441
- [29] **Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., García A., Junquera J., Ordejón P. et Sánchez-Portal D.**, J. Phys. : Condens. Matter **14** (2002), p. 2745
- [30] **Sankey O.F. et Niklewski D.J.**, Phys. Rev. B **40** (1989), p. 3979
- [31] **Artacho E., Sánchez-Portal D., Ordejón P. et García A.**, Phys. Stat. Sol. (b) **215** (1999), p. 809
- [32] **Feynman R.P.**, Phys. Rev. **56** (1939), p. 340
- [33] **Jacucci G. et Taylor R.**, J. Phys. F : Metal. Phys. **9** (1979), p. 1489
- [34] **Han S., Zepeda-Ruiz A., Ackland G.J., Car R. et D. Srolovitz**, Phys. Rev. B **66** (2002), p. 220101
- [35] **Domain C. et Becquart C.**, Phys. Rev. B **65** (2002), p. 024103
- [36] **Domain C.**, Thèse de l'Université de Lille, France (2002)
- [37] **Verlet L.**, Phys. Rev. **159** (1967), p. 98 ; *ibid* **165** (1967), p. 201
- [38] **Nosé S.**, Mol. Phys. **52** (1984), p. 255
- [39] **Flynn C.P.**, *Point Defects and Diffusion* (Clarendon, Oxford, 1972)
- [40] **Athènes M., Bellon P. et Martin G.**, Philos. Mag. A **76** (1997), p. 565
- [41] **Allen M.P. et Tildesley D.J.**, *Computer simulations of liquids* (University Press, Oxford, 1987)
- [42] **Frenkel D. et Smit B.**, *Understanding molecular simulations* (Academic Press, 1996)
- [43] **Johnson R.A. et Beeler J.R.**, dans *Interatomic Potentials and Crystalline Defects*, édité par Lee J.K., p. 165 (AIME, New York, 1981)
- [44] **Nakajima H., Hood G.M. et Schultz R.J.**, Philos. Mag. B **58** (1988), p. 319
- [45] **King A.D., Hood G.M. et Holt R.A.**, J. Nucl. Mater. **185** (1991), p. 174
- [46] **Forlerer de Svarch E. et Rodríguez C.**, J. Nucl. Mater. **185** (1991), p. 167
- [47] **Lubbehusen M., Vieregge K., Hood G.M., Mehrer H. et Herzig Chr.**, J. Nucl. Mater. **182** (1991), p. 164
- [48] **Hood G.M., Zou H., Schultz R.J., Roy J.A. et Jackman J.A.**, J. Nucl. Mater. **189** (1992), p. 226
- [49] **Hood G.M.**, Defect Diffus. Forum **95-98** (1993), p. 755
- [50] **Hood G.M., Zou H., Gupta D. et Schultz R.J.**, J. Nucl. Mater. **223** (1995), p. 122

- [51] Hood G.M., Zou H., Schultz R.J., Matsuura N., Roy J.A. et Jackman J.A., Defect Diffus. Forum **49** (1997), p. 143
- [52] Köppers M., Herzig C., Friesel M. et Mishin Y., Acta Mater. **45** (1997), p. 4181
- [53] Herzig C., Mishin Y. et Divinski S., Metall. Mater. Trans. A **33** (2002), p. 765
- [54] Tiwari G.P., Sharma B.D., Raghunathan V.S. et Patil R.V., J. Nucl. Mater. **46** (1973), p. 35
- [55] Horváth J., Dymont F. et Mehrer H., J. Nucl. Mater. **126** (1984), p. 206
- [56] Hood G.M., Laursen T., Jackman J.A., Belec R., Schultz R.J. et Whitton J.L., Philos. Mag. A **63** (1991), p. 937
- [57] Ritchie I.G. et Atrens A., J. Nucl. Mater. **67** (1977), p. 254
- [58] Hood G.M., Zou H., Herbert S., Schultz R.J., Nakajima H. et Jackman J.A., J. Nucl. Mater. **210** (1994), p. 1
- [59] Hood G.M., J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 149
- [60] Neely H.H., Rad. Effects **3** (1970), p. 189
- [61] Biget M., Maury F., Vajda P., Lucasson A. et Lucasson P., Rad. Effects **7** (1971), p. 223
- [62] Dworschak F., Dimitrov C. et Dimitrov O., J. Nucl. Mater. **82** (1979), p. 148
- [63] Pande B.M. et Anand M.S., J. Nucl. Mater. **92** (1980), p. 313
- [64] Vialaret P., Moreau F., Bessis A., Dimitrov C. et Dimitrov O., J. Nucl. Mater. **55** (1975), p. 83
- [65] Rosenbaum M. et Bisogni E.A., J. Nucl. Mater. **48** (1973), p. 201
- [66] Swanson M.L., Can. J. Phys. **44** (1966), p. 3241
- [67] Viltange M., Biget M.P. et Dimitrov O., J. Nucl. Mater. **127** (1985), p. 231 ; *ibid* **144** (1987), p. 65
- [68] Batra I.S., Dedek U. et Dworschak F., Rad. Effects **82** (1984), p. 295
- [69] Anand M.S., Mansel W., Wallner G. et Weck W., J. Nucl. Mater. **126** (1984), p. 144
- [70] Zee R.H., Birtcher R.C. et MacEwen S.R., J. Nucl. Mater. **141-143** (1986), p. 870
- [71] Hood G.M. et Schultz R.J., J. Nucl. Mater. **67** (1977), p. 207
- [72] Hood G.M., Schultz R.J. et Jackman J.A., J. Nucl. Mater. **126** (1984), p. 79
- [73] Hood G.M. et Schultz R.J., J. Nucl. Mater. **151** (1988), p. 172
- [74] Hood G.M., J. Nucl. Mater. **139** (1986), p. 179
- [75] Hood G.M., J. Nucl. Mater. **96** (1981), p. 372
- [76] Pichon R., Bisogni E. et Moser P., Rad. Effects **20** (1973), p. 159
- [77] Nowick A.S. et Heller R., Advanc. Phys. **14** (1965), p. 101

- [78] **Nowick A.S. et Berry B.S.**, *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (Academic Press, New York, 1972)
- [79] **Pichon R.**, Thèse de l'Université de Grenoble, France (1973)
- [80] **Moser P. et Pichon R.**, *J. Phys. F : Metal Phys.* **3** (1973), p. 363
- [81] **Ritchie I.G. et Sprungmann K.W.**, rapport AECL-6810 (1981)
- [82] **Buckley S.N., Bullough R. et Hayns M.R.**, *J. Nucl. Mater.* **89** (1980), p. 283
- [83] **Griffiths M., Styles R.C., Woo C.H., Phillipp F et Frank W.**, *J. Nucl. Mater.* **208** (1994), p. 324
- [84] **Ehrhart P. et Schönfeld B.**, dans *Points Defects and Defect Interactions in Metals*, édité par Tokamura J.I., Doyama M. et Kiritani M., p. 47 (University of Tokyo Press, Tokyo, 1982)
- [85] **Dederichs P.H.**, *J. Phys. F : Metal Phys.* **3** (1973), p. 471
- [86] **Sindzingre P.**, Thèse de l'Université de Nancy I, France (1986)
- [87] **Ehrhart P., Robrock K.H. et Schober H.R.**, dans *Physics of Radiation Effects in Crystals*, édité par Johnson R.A. et Orlov A.N., p. 3 (Elsevier Scientific Publ., Amsterdam, 1986)
- [88] **Franck W.**, *Philos. Mag. A* **63** (1991), p. 897
- [89] **Fuse M.**, *J. Nucl. Mater.* **136** (1985), p. 250
- [90] **Monti A.M.**, *Mater. Science Forum* **15-18** (1987), p. 863
- [91] **Bacon D.J.**, *J. Nucl. Mater.* **159** (1988), p. 176
- [92] **Oh D.J. et Johnson R.A.**, *J. Mater. Res.* **3** (1988), p. 471
- [93] **Oh D.J. et Johnson R.A.**, *J. Nucl. Mater.* **169** (1989), p. 5
- [94] **Igarashi M., Khantha M. et Vitek V.**, *Philos. Mag. B* **63** (1991), p. 603
- [95] **Willaime F. et Massobrio C.**, *Phys. Rev. B* **43** (1991), p. 11653
- [96] **Monti A.M.**, *Phys. Stat. Sol. (b)* **167** (1991), p. 37
- [97] **Johnson R.A.**, *Philos. Mag. A* **63** (1991), p. 865
- [98] **Cleri F. et Rosato V.**, *Phys. Rev. B* **48** (1993), p. 22
- [99] **Fernández J.R. et Monti A.M.**, *Phys. Stat. Sol. (b)* **179** (1993), p. 337
- [100] **Mikhin A.G., Osetsky Y.N. et Kapinos V.G.**, *Philos. Mag. A* **70** (1994), p. 25
- [101] **Ackland G.J., Wooding S.J. et Bacon D.J.**, *Philos. Mag. A* **71** (1995), p. 553
- [102] **Goldstein A.S. et Jónsson H.**, *Philos. Mag. B* **71** (1995), p. 1041
- [103] **Pasianot R.C. et Monti A.M.**, *J. Nucl. Mater.* **264** (1999), p. 198
- [104] **Hu W., Zhang B., Huang B., Gao F. et Bacon D.J.**, *J. Phys. : Condens. Matter* **13** (2001), p. 1193
- [105] **Osetsky Y.N., Bacon D.J. et de Diego N.**, *Metall. Mater. Trans. A* **33** (2002), p. 777

- [106] **de Diego N., Osetsky Y.N. et Bacon D.J.**, Metall. Mater. Trans. A **33** (2002), p. 783
- [107] **Woo C.H., Huang H. et Zhu W.J.**, Appl. Phys. A **76** (2003), p. 101
- [108] **Kim Y.M., Lee B.J. et Baskes M.I.**, Phys. Rev. B **74** (2006), p. 014101
- [109] **Woo C.H. et Liu X.**, Philos. Mag. **87** (2007), p. 2355
- [110] **Mendelev M.I. et Ackland G.J.** Philos. Mag. Lett. **87** (2007), p. 349
- [111] **Willaime F.**, Thèse de l'Université Paris XI, France (1991)
- [112] **Domain C. et Legris A.**, Philos. Mag. **85** (2005), p. 569
- [113] **Le Bacq O., Willaime F. et Pasturel A.**, Phys. Rev. B **59** (1999), p. 8508
- [114] **Willaime F.**, J. Nucl. Mater. **323** (2003), p. 205
- [115] **Nettley P.T., Bridge H. et Simmons J.H.S.**, J. Brit. Nucl. Energy. Soc. **2** (1963), p. 276
- [116] *Proceedings of the International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy*, Genève, 1955, vol. 7, Nations Unies, (1956)
- [117] **Buckley S.N.**, dans *Properties of Reactor Materials and Effects of Irradiation Damage*, édité par Litter W.J., p. 413 (Butterworth, Londres, 1962)
- [118] **Franklin D.G. et Adamson R.B.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 12
- [119] **Cheadle B.A., Holt R.A., Fidleris V., Causey A.R. et Urbanic V.**, ASTM STP **754** (1982), p. 193
- [120] **Simonot C.** Thèse de l'Université Paris XI, France (1996)
- [121] **Northwood D.O.**, Atom. Energ. Rev. **15** (1977), p. 547
- [122] **Holt R.A.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 310
- [123] **Woo C.H.**, Rad. Eff. & Def. in Solids **144** (1998), p. 145
- [124] **Kelly P.M.**, dans *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements*, édité par Harris J.E., Sykes E.C., p. 123 (Metals Society of London, Londres, 1975)
- [125] **Northwood D.O., Gilbert R.W., Bahen L.E., Kelly P.M., Brake R.G., Jostsons A., Madden P.K., Faulkner D., Bell W. et Adamson R.B.**, J. Nucl. Mater. **79** (1979), p. 379
- [126] **Carpenter G.J.C. et Northwood D.O.**, J. Nucl. Mater. **56** (1975), p. 260
- [127] **Pedraza A.J. et Fainstein-Pedraza D.**, J. Nucl. Mater. **88** (1980), p. 236
- [128] **Murgatroyd R.A. et Rogerson A.**, J. Nucl. Mater. **90** (1980), p. 240
- [129] **MacEwen S.R. et Carpenter G.J.C.**, J. Nucl. Mater. **90** (1980), p. 108
- [130] **Carpenter G.J.C., Zee R.H. et Rogerson A.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 86
- [131] **Woo C.H. et Gosele U.**, J. Nucl. Mater. **119** (1983), p. 219
- [132] **Woo C.H.**, ASTM STP **955** (1987), p. 70
- [133] **Ball C.J.**, J. Nucl. Mater. **101** (1981), p. 147

- [134] **Woo C.H.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 237
- [135] **Griffiths M., Gilbert R.W. et Colemann C.E.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 405
- [136] **Woo C.H.**, Philos. Mag. A **63** (1991), p. 915
- [137] **Hardouin Duparc A., Moingeon C., Smetniansky-de-Grande N. et Barbu A.**, J. Nucl. Mater. **302** (2002), p. 143
- [138] **Christien F. et Barbu A.**, J. Nucl. Mater. **346** (2005), p. 272
- [139] **Griffiths M. et Gilbert R.W.**, J. Nucl. Mater. **150** (1987), p. 169
- [140] **Griffiths M.**, J. Nucl. Mater. **159** (1988), p. 190
- [141] **Holt R.A. et Gilbert R.W.**, J. Nucl. Mater. **137** (1986), p. 185
- [142] **Marinica M.C., Barreteau C., Desjonquères M.C., Spanjaard D.**, Phys. Rev. B **70** (2004), p. 075415
- [143] **Marinica M.C., Barreteau C., Spanjaard D., Desjonquères M.C.**, Phys. Rev. B **72** (2005), p. 115402
- [144] **Crocobette J.P.**, SRMP, CEA/Saclay, France
- [145] **Perdew J.P. et Zunger A.**, Phys. Rev. B **23** (1981), p. 5048
- [146] **Ceperley D.M. et Alder B.J.**, Phys. Rev. Lett. **45** (1980), p. 566
- [147] **Perdew J.P., Burke K. et Ernzerhof M.**, Phys. Rev. Lett. **77** (3865), p. 1996
- [148] **Monkhorst H.J. et Pack D.**, Phys. Rev. B **13** (1976), p. 5188
- [149] **Pulay P.**, Chem. Phys. Lett. **73** (1980), p. 393
- [150] **Methfessel M. et Paxton A.T.**, Phys. Rev. B **40** (1989), p. 3616
- [151] **Adda Y. et Philibert J.**, La diffusion dans les solides (Ed. Press Universitaire de France, 1966)
- [152] **Flynn C.P.**, Phys. Rev. **171** (1968), p. 682
- [153] **Hartford J., von Sydow B., Wahnström G. et Lundqvist B.I.**, Phys. Rev. B **58** (1998), p. 2487
- [154] **Jensen F.**, *Introduction to Computational Chemistry*, p. 172 (Wiley, Chichester, 1998)
- [155] **Fisher E.S. et Renken C.J.**, Phys. Rev. **135** (1964), p. A482
- [156] **Domain C., Besson R. et Legris A.**, Acta Mater. **50** (2002), p. 3513
- [157] **Fast L. et Wills J.M.**, Phys. Rev. B **51** (1995), p. 17431
- [158] **Jomard G.**, Thèse de l'Université de Grenoble I, France (2000)
- [159] **Carling K., Wahnström G., Mattsson T.R., Mattsson A.E., Sandberg N., et Grimvall G.**, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), p. 3862
- [160] **Crocobette J.P., de Monestrol H. et Willaime F.**, Phys. Rev. B **66** (2002), p. 024114
- [161] **Hood G.M. et Schultz R.J.**, Mater. Sci. Forum **175** (1995), p. 375

- [162] Köppers M., Derdau D., Friesel M. et Herzig C., Defect Diffus. Forum **143-147** (1997), p. 43
- [163] Satta A., Willaime F. et de Gironcoli S., Phys. Rev. B **57** (1998), p. 11184
- [164] Satta A., Willaime F. et de Gironcoli S., Phys. Rev. B **60** (1999), p. 7001
- [165] Vineyard G.H., J. Phys. Chem. Solids **3** (1957), p. 121
- [166] Compaan K. et Haven C., Trans. Faraday Soc. **52** (1956), p. 786 ; *ibid* **54** (1958) p. 1498
- [167] Ishioka S. et Koiwa M., Phil. Mag. A **37** (1978), p. 517
- [168] Fu C.C., Dalla Torre J., Willaime F., Bocquet J.L. et Barbu A., Nature Materials **4** (2004), p. 68
- [169] Mansur L.K., J. Nucl. Mater. **216** (1994), p. 97
- [170] Legris A., Poletz N. et Domain C., résumé étendu, conférence Matériaux 2006, Dijon (2006)
- [171] Barkema G.T. et Mousseau N., Phys. Rev. Lett. **77** (1996), p. 4358
- [172] Malek R. et Mousseau N., Phys. Rev. E **62** (2000), p. 7723
- [173] Nguyen-Manh D., Horsfield A.P. et Dudarev S.L., Phys. Rev. B **73** (2006), p. 020101
- [174] Nordlund K., Partyka P., Averbach R.S., Robinson I.K. et Ehrhart P., J. Appl. Phys. **88** (2000), p. 2278
- [175] Binder K., Rep. Prog. Phys. **60** (1997), p. 487
- [176] Delage S., Thèse de l'Université de Paris VI, France (1998)
- [177] Delage S., Legrand B., Soisson F. et Saúl A., Phys. Rev. B **58** (1998), p. 15810
- [178] Martin G. et Soisson F., dans *Handbook of Materials Modeling* édité par Yip S. (Berlin, Springer, 2005)
- [179] Marian J., Wirth B.D., Caro A., Sadigh B., Odette G.R., Perlado J.M. et Diaz de la Rubia T., Phys. Rev. B **65** (2002), p. 144102
- [180] Soneda N. et Diaz de la Rubia T., Philos. Mag. A **81** (2001), p. 331
- [181] Wirth B.D., Odette G.R., Maroudas D. et Lucas G.E., J. Nucl. Mater. **244** (1997), p. 185
- [182] Osetsky Y.N., Bacon D.J., Serra A., Singh B.N. et Golubov S.I., J. Nucl. Mater. **276** (2000), p. 65
- [183] Nye J., *Propriétés physiques des cristaux* (Edition Dunod, Paris, 1961)
- [184] Nastar M. et Willaime F., Phys. Rev. B **51** (1995), p. 6896