

Table des matières

Table des matières	8
1 Introduction	1
I Théorie	3
2 Outils et démarches théoriques	5
2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	7
2.1.1 Introduction (Équation de Schrödinger)	8
a) Approximation de Born-Oppenheimer	10
b) Approximation orbitale	11
2.1.2 Théorèmes fondateurs	12
a) Théorème d'existence de Hohenberg et Kohn	12
b) Théorème variationnel de Hohenberg et Kohn	13
c) Approche de Kohn-Sham	14
d) Approximation locale de la densité (LDA)	17
e) Approximation du gradient généralisé (GGA)	17
f) Méthode de résolution auto-cohérente	18
g) Approximation des électrons de cœur et notion de pseudo-potentiels	19
2.2 DFT et les systèmes cristallins	22
2.2.1 Représentation des systèmes périodiques	22

2.2.2	Théorème de Bloch	23
2.2.3	Base d'ondes planes et critères de convergence	25
2.3	Dynamique du réseau	27
2.3.1	Introduction	27
2.3.2	Approximation harmonique	28
2.3.3	Méthode des déplacements finis	28
2.3.4	Propriétés thermodynamique vibratoire d'un cristal	30
a)	Densité de phonon	30
b)	Fonction de partition vibrationnelle dans un cristal	30
c)	Énergie et entropie vibrationnelle dans un cristal	31
2.4	Diffusion à l'état solide	31
2.4.1	Introduction	31
2.4.2	Généralité sur la diffusion à l'échelle atomique et la théorie de l'état de transition	33
a)	Chemin "simple" de diffusion dans un cristal cubique à faces centrées	33
b)	Recherche de l'états de transition	35
c)	Théorie de la diffusion aléatoire via plusieurs états de transition	38
2.4.3	État de transition et calculs NEB	41
2.5	Thermodynamique des défauts	45
2.5.1	Rappel de thermodynamique	45
2.5.2	Mécanique Statistique	46
a)	Notion de micro-états	46
b)	Hypothèse d'ergodicité	47
c)	Notion d'ensemble statistique	48
d)	La fonction de partition : cas particulier des molécules	49
e)	Relations thermodynamiques	50
2.5.3	Grandeurs thermodynamiques utilisés dans cette thèse	51
a)	Énergie libre de formation	51

b)	Énergie libre de liaison	52
c)	Énergie libre de ségrégation	52
d)	Grandeurs volumiques	54
2.6	Conclusion	56

II Étude des défauts simples et des interstitiels 57

3 Nickel et défauts ponctuels	59
3.1 Le nickel pur	60
3.1.1 Introduction	60
3.1.2 Diagramme de phase :	60
3.1.3 Structure cristalline	61
3.1.4 Magnétisme	64
3.1.5 Propriétés élastiques	65
3.1.6 Propriétés électroniques	66
3.1.7 Propriétés vibratoires	67
a) Structure de vibration	68
b) Propriétés thermodynamiques	69
c) Coefficient de dilatation thermiques	70
3.2 Les défauts ponctuels	71
3.2.1 Introduction	71
3.2.2 Revue bibliographique	72
a) Introduction	72
b) Données expérimentales	72
c) Données théoriques de la littérature	74
3.2.3 Résultats sur la mono-lacune	77
a) Énergie de formation et solubilité	77
b) Transfert de charge	80
c) Diffusion	80

3.2.4	Cas des bi-lacunes	82
a)	Bibliographie	82
b)	Résultats théoriques	84
c)	Résultats	87
3.3	Conclusion	91
4	Solubilité des interstitiels	93
4.1	Revue bibliographique	94
4.1.1	Solubilité de l'hydrogène	94
4.1.2	Solubilité du carbone	97
4.1.3	Solubilité de l'azote	101
4.1.4	Solubilité de l'oxygène	102
4.2	Résultats	107
4.2.1	Description des sites d'insertion	107
4.2.2	Stabilité à 0 K	109
4.2.3	Discussion	114
4.2.4	Propriétés vibrationnelles	116
4.2.5	Effet de la relaxation sur la stabilité	123
4.2.6	Transferts de charge	126
4.2.7	Densités d'état électronique	128
4.2.8	Magnétisme	131
4.2.9	Dipôle élastique	134
4.2.10	Effet de la température	137
4.3	Conclusion	140
5	Diffusion des interstitiels	141
5.1	Revue bibliographique	142
5.1.1	Diffusion de l'hydrogène	142
5.1.2	Diffusion du carbone	145
5.1.3	Diffusion de l'azote	147

5.1.4	Diffusion de l'oxygène	148
5.2	Résultats	153
5.2.1	Expression analytique des coefficients de diffusion	153
5.2.2	Mécanismes de diffusion	154
5.2.3	Effets de la température	160
5.2.4	Probabilités de saut	161
a)	Cas de l'hydrogène	161
b)	Cas du carbone	162
c)	Cas de l'azote	162
d)	Cas de l'oxygène	162
5.2.5	Calcul des coefficients diffusion	163
5.3	Conclusion	165
III	Interactions interstitiels-défauts ponctuels	171
6	Étude des amas de paires	173
6.1	Les paires X_2	175
6.1.1	Étude des interactions X_2	175
6.1.2	Grandeurs volumiques	183
6.1.3	Volumes de Voronoï	186
6.1.4	Les transferts de charge des paires X_2	188
6.2	Étude des interactions XY	192
6.2.1	Stabilité géométrique des paires	193
6.2.2	Stabilité relative	198
6.2.3	Volumes	199
6.2.4	Transfert de charge	205
6.3	Les amas VX :	205
6.3.1	Stabilité des configurations	208
6.3.2	Énergies de formation et de liaison	209

6.3.3	Grandeur volumiques	211
6.3.4	Charge de Bader	212
6.3.5	Déférence de densité de charge	213
7	Étude des amas X_n, VX_n et autres amas complexes	217
7.1	Les amas X_n	218
7.1.1	Étude énergétique	218
7.1.2	Les grandeurs volumiques	221
7.2	Les amas VX_n	222
7.2.1	Stabilité	224
7.2.2	Cas particulier des VO_2 et VN_2	226
7.3	Les amas V_2X	228
8	Amas ternaires	233
8.1	Les amas VOX	234
8.1.1	Configurations considérées	234
8.1.2	Grandeurs énergétiques	235
8.2	Amas O_2X et VO_2X	237
8.2.1	Amas O_2X	237
8.2.2	Les amas VO_2X	240
9	Synthèse et discussion	245
10	Calculs des concentrations : approche LTE	251
10.1	Modèle thermodynamique : LTE	252
10.1.1	Le modèle	252
10.1.2	Multiplicité géométrique	254
10.2	Cas des binaires	256
10.2.1	Cas du système binaire $Ni - H$	258
a)	Traitemen grand canonique de l'hydrogène	258
b)	Traitemen canonique de l'hydrogène	264

10.2.2 Cas du système binaire $Ni - C$	268
a) Traitement grand canonique du carbone	268
b) Traitement canonique du carbone	272
10.2.3 Cas du système binaire $Ni - N$	276
a) Traitement grand canonique de l'azote	277
b) Traitement canonique de l'azote	282
10.2.4 Cas du système binaire $Ni - O$	285
a) Traitement grand canonique de l'oxygène	286
b) Traitement canonique de l'oxygène	290
10.3 Discussion	293
10.4 Cas des ternaires	298
10.4.1 Cas du système ternaire $Ni - O - H$	298
10.4.2 Cas du système ternaire $Ni - O - C$	301
10.4.3 Cas du système ternaire $Ni - O - N$	302
10.4.4 Discussion	304
10.5 Conclusion	304
11 Conclusions et perspectives	307
11.1 Conclusions	308
11.2 Perspectives	310
IV Annexes	313
A Énergies de phases de références de H, C, N et O	315
A.1 Énergie de Helmholtz des phases de référence	316
B Code python multiplicité	321
B.1 Code de multiplicité géométrique	322
B.1.1 Algorithme	322
B.1.2 Multiplicité des amas	323

C Réflexions sur la loi de Sieverts	327
C.1 Développement de la loi de Sieverts : approche expérimentale	328
C.1.1 Généralités sur le mécanisme réactionnel	328
C.1.2 Exemple : dissolution de l'oxygène dans le nickel	329
C.2 Développement de la loi de Sieverts : approche numérique	329
C.2.1 Comparaison	335
a) Approximation α	335
b) Approximation β	336
c) Approximation γ	336
D Volumes de formation, de liaison et de ségrégation des X_n	339
D.1 Volumes des X_n	340
Bibliographie	340
Liste des figures	376
Liste des tableaux	380

Chapitre 1

Introduction

Dans le cadre de la prévision de la durée de vie de nombreux dispositifs industriels fonctionnant à haute température et dans des atmosphères corrosives (convertisseurs thermiques dans les centrales nucléaires turbines à gaz, fours solaires, moteurs, usines chimiques), cette thèse propose d'étudier certains des mécanismes d'oxydation à haute température des alliages à base de nickel qui entraînent parfois la formation de cavités dans le substrat. L'objectif de la thèse vise à étudier la solubilité et la mobilité de différentes espèces en solution (H, C, N et O) dans le nickel (monocristallin). À cette fin, nous avons été amenés à étudier les mécanismes d'insertion et d'interaction entre le métal de base et ces espèces au moyen d'approches basées sur la mécanique quantique. À partir de ces données, nous avons ensuite utilisé des approches thermodynamiques pour calculer des concentrations et autres propriétés cinétiques.

Afin de mener à bien ces différents objectifs, une démarche de type multi-échelles a été adoptée. Nous commencerons par une étude à l'échelle atomique au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) des interactions entre atomes insérés et les atomes du réseau, puis leurs propriétés thermodynamiques seront discutées. Comme nous l'avons vu en introduction, nous présenterons :

- une étude des interactions entre les éléments en interstitiel et des lacunes ;
- une exploration partielle de l'espace des configurations des amas identifiées, en discutant des configurations des plus stables ;
- une étude des chemins de migrations des différents éléments seuls et des amas majori-

taires.

Ces paramètres thermodynamiques seront ensuite utilisés afin de nourrir différents modèles et évaluer les concentrations de différentes structures à l'échelle macroscopique, les coefficients de diffusion, et finir par les propriétés de transport. Par exemple, les concentrations des amas ont été calculées au moyen du modèle *LTE* (*"Low Thermal Expansion"*) qui permet entre autre, à partir de la multiplicité géométrique et des énergies de liaison des amas, de déterminer les concentrations d'un ensemble d'amas en fonction de la température et de la concentration en l'espèce insérée.

En ce qui concerne les coefficients de diffusion et les propriétés de transport, nous avons employé deux approches différentes : le modèle de diffusion multi-états (*MSD* pour *"multi-state diffusion"*) et le modèle de champ moyen auto-cohérent (*SCMF* pour *"Self Consistent Mean Field"*). La première méthode permet de déterminer formellement le coefficient de diffusion des espèces considérées en prenant en compte l'ensemble des mécanismes de sauts mais en négligeant la formation d'amas. La seconde est utilisée dans le cas où la formation d'amas peut modifier les mécanismes de transport.

Première partie

Théorie

Chapitre 2

Outils et démarches théoriques

Sommaire

2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité	7
2.1.1	Introduction (Équation de Schrödinger)	8
2.1.2	Théorèmes fondateurs	12
2.2	DFT et les systèmes cristallins	22
2.2.1	Représentation des systèmes périodiques	22
2.2.2	Théorème de Bloch	23
2.2.3	Base d'ondes planes et critères de convergence	25
2.3	Dynamique du réseau	27
2.3.1	Introduction	27
2.3.2	Approximation harmonique	28
2.3.3	Méthode des déplacements finis	28
2.3.4	Propriétés thermodynamique vibratoire d'un cristal	30
2.4	Diffusion à l'état solide	31
2.4.1	Introduction	31
2.4.2	Généralité sur la diffusion à l'échelle atomique et la théorie de l'état de transition	33
2.4.3	État de transition et calculs NEB	41

2.5 Thermodynamique des défauts	45
2.5.1 Rappel de thermodynamique	45
2.5.2 Mécanique Statistique	46
2.5.3 Grandeurs thermodynamiques utilisés dans cette thèse	51
2.6 Conclusion	56

Dans ce chapitre, nous allons détailler l'ensemble des éléments théoriques préalables à la compréhension des différentes méthodes exposées que j'ai été amené à manipuler au cours de ma thèse.

Nous introduisons tout d'abord les principes généraux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (partie 2.1), les spécificités concernant les calculs DFT pour les systèmes cristallins (partie 2.2). Nous présentons les approximations utilisées lors des calculs DFT (choix de la fonctionnelle, des critères de convergence, etc.). Dans la partie 2.3, nous détaillons la méthode permettant de déterminer les propriétés associées aux phonons (partie 2.3). Cela nous permet ensuite de présenter quelques principes utilisés pour étudier les mécanismes de diffusion dans les solides et de remonter aux coefficients de diffusion dans le cas spécifique des interstitiels (partie 2.4). Pour finir, nous résumons dans la section 2.5, les grandeurs utilisées pour décrire les amas (énergies de formation, de liaison, etc.).

2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

À l'aube du XX^{ième} siècle, la physique classique s'est heurtée à son incapacité à décrire des phénomènes naturels se produisant à des échelles atomiques et subatomiques. Cette crise fut surmontée par la naissance d'un nouveau champ de la physique : la mécanique quantique¹. Plusieurs découvertes et hypothèses majeures structurent son histoire avec, en particulier, l'introduction des quanta, dont les auteurs principaux de cette histoire sont : Max Plank, Neils Bohr, Louis de Broglie, Wolfgang Pauli, Enrico Fermi, Paul Dirac, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger et tant d'autres².

La mécanique quantique permet de décrire, au travers de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, la fonction d'onde des systèmes atomiques (fonction qui dépend de la position et du spin de chacun des constituants du système). Elle introduit la dualité onde corpuscule, qui s'applique à tous les constituants de la matière et la notion de probabilité.

1. La physique classique est également incapable de décrire correctement les phénomènes ayant lieu à des vitesses proches de la vitesse de la lumière ce qui entraîna une seconde révolution, indépendante de la mécanique quantique, incarnée par la Relativité

2. La lecture des romans [1, 2] fournissent le prisme historique et philosophique de la mécanique quantique.

Ce nouveau paradigme nécessite l'utilisation d'une nouvelle approche pour décrire les objets à l'échelle atomique, non plus comme des objets ayant une position et une quantité de mouvement, mais ayant en même temps une onde et un corpuscule, l'équation de Schrödinger (transcription des principes de la mécanique quantique) n'étant alors que le moyen pour avoir accès à son évolution temporelle et spatiale. Néanmoins, la résolution exacte de cette équation se révèle uniquement possible pour les systèmes d'atomes hydrogénoides, c'est-à-dire ne possédant qu'un nombre restreint d'électrons.

La théorie de la fonctionnelle de la densité née en 1965³, des travaux de Hohenberg, Kohn et Sham, aborde la description de l'état fondamental d'un système de particules de N_n noyaux et N_e électrons en termes de fonctions d'ondes mais au moyen de la seule densité électronique de l'ensemble du système $n(r)$. Cette approximation a alors permis d'étudier les systèmes constitués d'atomes de natures différentes. D'autres travaux sont venus ensuite contribuer au développement de la DFT, notamment par l'élaboration de potentiels d'échange-corrélation (cf sous-partie 2.1.2) et de théories permettant d'aller au-delà.

L'état actuel de la théorie de la fonctionnelle de la densité et des moyens de calculs des centres de calculs de nos jours nous permet de décrire des systèmes constitués de plusieurs centaines d'atomes contenant plusieurs milliers d'électrons, offrant ainsi la possibilité d'étudier un grand nombre de propriétés physiques des matériaux.

2.1.1 Introduction (Équation de Schrödinger)

L'équation fondamentale (stationnaire) en mécanique quantique est l'équation de Schrödinger qui est donnée par :

$$(2.1) \quad \hat{\mathcal{H}}|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle = E|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle$$

dans sa version non relativiste, indépendante du temps et pour un système de particules (noyaux et électrons) en interaction. La fonction d'onde du système est $|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle$ où $\{\mathbf{R}_I\}$ représente l'ensemble des coordonnées des noyaux et les coordonnées généralisées des

3. Préface de Walter Kohn dans le livre "*Density Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem*"[3].

électrons $\{\mathbf{x}_i\} = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$ où $\{\mathbf{r}_i\}$ sont les coordonnées spatiales des électrons et σ_i la coordonnée de spin des électrons. E est l'énergie totale du système.

Le Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$ d'un tel système est défini par :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\quad - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$= \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \quad (2.3)$$

où :

- \hat{T}_e est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons en interaction,
- \hat{V}_{eN} est l'opérateur d'énergie associé aux interactions coulombiennes entre les électrons et les noyaux (dans la suite ce terme est inclus dans \hat{V}_{ext} qui prend également en compte l'interaction des électrons avec un potentiel extérieur au système),
- \hat{V}_{ee} est l'opérateur d'énergie associé aux interactions coulombiennes entre les électrons,
- \hat{T}_N est l'opérateur énergie cinétique des noyaux en interaction,
- \hat{V}_{NN} est l'opérateur d'énergie associé aux interactions coulombiennes entre noyaux.

~~Mais comme nous l'avons dit en début de partie, il n'est pas possible de déterminer la solution d'un système d'atomes possédant plus d'un électron l'approximation de Hartree-Fock est alors introduite pour traiter ces derniers.~~

Comme souligné au paragraphe précédent, la résolution exacte de l'équation 2.2 n'est possible que pour des systèmes hydrogénoides à cause du caractère biélectronique de l'opérateur de Coulomb (\hat{V}_{ee}). Une solution approchée pour ces systèmes s'obtient par la méthode de Hartree-Fock qui consiste traiter le mouvement de chaque électron dans un champ moyen résultant des autres électrons. La nature anti-symétrique de la fonction d'onde est respectée en construisant celle-ci à partir d'un déterminant de Slater (détaillé plus loin dans l'équation 2.9).

a) Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer a été proposée dans le cadre de la mécanique quantique appliquée aux molécules. Elle est formulée à partir de l'observation suivante : les impulsions électroniques (p_e) et des noyaux atomiques (p_N) au sein d'une molécule isolée sont du même ordre de grandeur. Il découle alors que :

$$(2.4) \quad v_e \sim \frac{m_N}{m_e} v_N \gg v_N$$

Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, le mouvement des électrons est alors beaucoup plus rapide que celui des noyaux. L'hypothèse de mouvement découpé entre les électrons et les noyaux semble alors raisonnable en première approximation. Nous pouvons alors supposer que les électrons se déplacent dans un potentiel V_N généré par des noyaux considérés comme fixes. Le potentiel associé aux noyaux étant une fonction de leurs coordonnées, il en découle alors que \hat{T}_N devient négligeable devant les autres opérateurs énergétiques.

Dans ce cas, il est possible de réécrire le Hamiltonien du système de la manière suivante :

$$(2.5) \quad \hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{\mathcal{H}}_e + \hat{V}_{NN}$$

où $\hat{\mathcal{H}}_e$ est le Hamiltonien électronique formé des opérateurs énergie cinétique des électrons, énergie potentielle électrons-électrons et électrons-noyaux.

La dynamique des électrons et des noyaux étant décorrélée, la fonction d'onde totale du système peut s'écrire comme le produit d'une fonction d'onde dite nucléaire caractérisant les noyaux et d'une fonction d'onde électronique :

$$(2.6) \quad |\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle = |\Psi_N(\{\mathbf{R}_I\}) \cdot \Psi_e(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle$$

dont la notation allégée consiste à ne pas préciser les variables des fonctions d'ondes.

Il en découle par application du Hamiltonien défini par l'équation 2.5 que la fonction d'onde du système est donnée par :

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle &= [\hat{H}_e + \hat{V}_{NN}]|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle \\ &= \hat{H}_e|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle + \hat{V}_{NN}|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle \\ E|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle &= E_e(\{\mathbf{R}_I\})|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle + E_N(\{\mathbf{R}_I\})|\Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{x}_i\})\rangle \\ (2.7) \quad \Rightarrow E &= E_e(\{\mathbf{R}_I\}) + E_N(\{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned}$$

On en déduit alors que l'énergie totale du système E peut être décomposé en la somme de 2 termes d'énergie E_N et E_e , l'énergie liée aux noyaux et l'énergie liée aux électrons.

L'approximation de Born-Oppenheimer permettant de découpler la dynamique nucléaire et électronique, nous constatons alors que la détermination de l'énergie totale du système revient à résoudre l'équation de Schrödinger électronique ($\hat{\mathcal{H}}_e|\Psi_e\rangle$) à une constante près E_N .

b) Approximation orbitale

Le problème étant désormais simplifié, il ne nous est toujours pas possible de résoudre l'équation de Schrödinger électronique. La résolution n'est pas faisable, des approximations supplémentaires sont nécessaires. Nous pouvons nous intéresser à la définition de la fonction d'onde électronique. La fonction d'onde d'un système contenant N_e électrons dépend de la position des différents électrons. Nous pouvons écrire alors la fonction d'onde électronique comme le produit de N_e fonction d'onde mono-électronique, chacune associée à un électron du système :

$$(2.8) \quad \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(r_i)$$

Ce développement est aussi connu sous le nom de produit de Hartree.

Cette formulation est associée à un problème dont les interactions coulombiennes entre les électrons ne sont pas prises en compte. On peut contourner cette difficulté en prenant en compte ses interactions de manière effective au moyen d'un potentiel qui agit sur chacune des fonctions électroniques. La fonction d'onde formulée dans l'équation 2.8 n'impose pas le principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire la nature anti-symétrique des fonctions d'ondes électroniques, mais l'utilisation d'un potentiel effectif implique indirectement cette construction puisque l'interaction coulombienne est prise en compte et entraîne l'orthogonalité entre les fonctions d'ondes mono-électroniques.

Une manière d'obtenir une fonction d'onde du système anti-symétrique consiste à chercher

une solution de la forme d'un déterminant de Slater :

$$(2.9) \quad \Psi(x_1, x_2, \dots, x_{N_e}) = \sqrt{\frac{1}{N_e}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{N_e}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{N_e}(x_2) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \phi_1(x_{N_e}) & \phi_2(x_{N_e}) & \dots & \phi_{N_e}(x_{N_e}) \end{vmatrix}$$

En construisant la fonction d'onde du système par cette méthode, le principe de Pauli est alors respecté.

2.1.2 Théorèmes fondateurs

La détermination de l'ensemble des grandeurs présents dans ce manuscrit ont été déterminées en utilisant des simulations numériques réalisées dans le cadre de la DFT. La théorie de la DFT, théorie de la fonctionnelle de la densité, propose un changement dans la manière de décrire les systèmes. Les premiers efforts ont été dans ce sens réalisés par Thomas et Fermi [4, 5]. En DFT, un système est décrit par sa densité électronique $n(r)$ alors que ce sont les fonctions d'ondes électroniques qui servent à décrire un système en mécanique quantique. Le premier bénéfice évident de la DFT réside dans le fait que la description d'un système et la détermination de son énergie passe par la résolution d'une équation à 3 variables d'espace ($n(\mathbf{r})$) en place et lieu des N_e variables en mécanique quantique. La densité électronique est reliée aux fonctions d'ondes des électrons par la relation :

$$(2.10) \quad n(r) = N_e \int |\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_{N_e})|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N_e}$$

La validation de la DFT comme une théorie avec des fondations rigoureuses fut réalisée par Hohenberg et Kohn [6] en 1964 puis par Kohn et Sham en 1965 [7].

a) Théorème d'existence de Hohenberg et Kohn

La DFT est fondée sur différents théorèmes. Le premier s'énonce comme suit :

Énoncé : Pour tout système de particules en interactions soumis à l'action dans un potentiel externe, $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de particules du système dans son état **fondamental** $n_0(\mathbf{r})$.

Dans le cadre du gaz d'électrons libres soumis à un potentiel externe généré par un ensemble de noyaux en interactions mais supposés fixes de par l'approximation de Born-Oppenheimer, ce potentiel externe est donc défini de manière unique par la densité électronique du système. L'hamiltonien du système est donc défini de manière unique par la densité électronique de l'état fondamental du système⁴.

Le corollaire est alors que la fonction d'onde du système est déterminée et donc les propriétés du système peuvent être décrites à partir de la simple densité $n_0(\mathbf{r})$. Le théorème peut se résumer sur la figure 2.1.

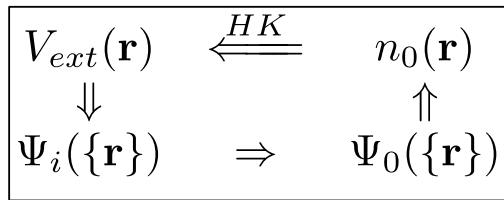


FIGURE 2.1 – Représentation schématique du théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn. Les petites flèches indique la solution de l'équation de Schrödinger usuelle où le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine le potentiel, l'ensemble des états du système $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ incluant l'état fondamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ qui permet d'obtenir la densité électronique de ce dernier. La longue flèche ("HK") symbolise le théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn [8].

b) Théorème variationnel de Hohenberg et Kohn

Le second théorème nous dit que :

Énoncé : Pour tout système de particules en interactions soumis à l'action d'un potentiel externe, il existe une fonctionnelle exprimant l'énergie totale du système en fonction de sa densité. Ainsi, pour tout potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental du système

4. Le Hamiltonien du système est défini de manière unique par la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ à la condition que les différents opérateurs d'énergie définissant le Hamiltonien le soient, c'est-à-dire le terme d'énergie cinétique électronique, le terme d'énergie potentielle d'interaction électron-électron et le terme d'énergie d'interaction électron-noyau. Ceci est le cas mais nous ne le détaillerons pas ici.

est la valeur minimale de cette fonctionnelle et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

Dans notre cas, ce potentiel extérieur est le potentiel généré par les noyaux du système s'exerçant sur les électrons V_{Ne} . La formulation mathématique de ce théorème est alors :

$$(2.11) \quad \left. \frac{\partial E[n(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})} = 0 \Leftrightarrow E_0 = E[n_0(\mathbf{r})] \leq E[n(\mathbf{r})]$$

En se basant sur ces 2 théorèmes la fonctionnelle de la densité du système définie à l'équation 2.7, peut se réécrire :

$$(2.12) \quad \begin{aligned} E_{HK}[n(\mathbf{r})] &= T_e[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{Ne}[n(\mathbf{r})] + E_{NN} \\ &= F_{HK}[n(\mathbf{r})] + E_{Ne}[n(\mathbf{r})] + E_{NN} \\ &= F_{HK}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{NN} \end{aligned}$$

où $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ est la fonctionnelle universelle, indépendante du potentiel extérieur, identique pour tous les systèmes contenant le même nombre d'électrons.

Bien que les théorèmes de Hohenberg et Kohn simplifient la difficulté de l'étude d'un système de particules en interaction, certains points restent difficiles à traiter. Notamment en ce qui concerne l'expression de l'énergie cinétique des électrons et celle du terme énergétique d'échange-corrélation dont les formes sont inconnues.

c) Approche de Kohn-Sham

Kohn et Sham [9] proposèrent en 1965 une nouvelle approche dans le but de pallier à la difficulté liée aux interactions dans les systèmes multi-corps en interactions en considérant qu'il existe pour chaque système de particules en interaction, un système équivalent ayant le même nombre de particules n'interagissant pas mais ayant la même densité électronique $n_0(\mathbf{r})$. L'ansatz repose sur 2 hypothèses.

La première est que la densité électronique du système de particules sans interaction $n_o(\mathbf{r})$ est identique à la densité électronique $n(\mathbf{r})$ du système réel (grâce à l'action d'un potentiel effectif $V_{KS}(\{\mathbf{x}\})$). Cette relation entre les 2 systèmes se traduit par le schéma représenté figure 2.2.

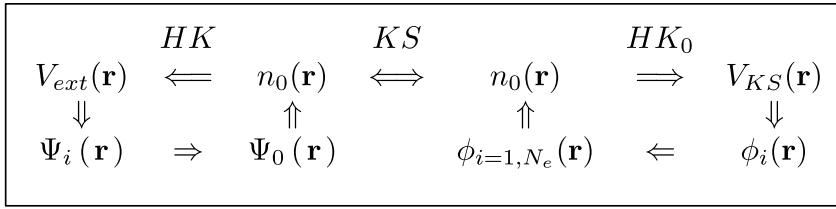


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la relation engendrée par l’ansatz de Kohn et Sham (KS) entre le système de particules en interactions (à gauche) et le système de particules fictif sans interactions (à droite). Pour rappel ”HK” traduit le théorème d’unicité de Hohenberg et Kohn [8].

La seconde hypothèse concerne la composition de l’hamiltonien du système effectif. Celui-ci est constitué de la même manière que l’hamiltonien du système réel, c’est-à-dire qu’il est constitué d’un opérateur d’énergie cinétique et d’un potentiel effectif V_{KS} :

$$(2.13) \quad \begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_{s,e} + \hat{V}_{KS}(\mathbf{r}, n_o(\mathbf{r})) + \hat{V}_{NN} \\ \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_{s,e} + \hat{V}_H(n_o(\mathbf{r})) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{EX}(n_o(\mathbf{r})) \end{aligned}$$

où $\hat{T}_{s,e}$ est l’opérateur d’énergie cinétique d’un électron sans interaction, $\hat{V}_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree correspondant à la partie classique de l’interaction coulombienne de l’électron avec lui puisque les électrons sont indépendants les uns des autres.

L’énergie totale du système devient alors la somme des N_e valeurs d’énergies obtenues en résolvant l’équation de Kohn et Sham 2.13. Nous pouvons réécrire la fonctionnelle du système en prenant en compte l’approche de Kohn et Sham

$$(2.14) \quad E_{KS}[n_o(\mathbf{r})] = T_{s,e}[n_o(\mathbf{r})] + E_H[n_o(\mathbf{r})] + E_{Ne}[n_o(\mathbf{r})] + E_{NN} + E_{XC}[n_o(\mathbf{r})]$$

où le terme $E_H[n_o(\mathbf{r})]$ est l’énergie de Hartree qui correspond à la partie classique de l’interaction coulombienne entre les électrons, $E_{XC}[n_o(\mathbf{r})]$ regroupe la contribution quantique de corrélation et d’échange, non prise en compte dans le terme de Hartree. L’énergie d’échange-corrélation se définit alors comme :

$$(2.15) \quad E_{XC}[n_o(\mathbf{r})] = T_e[n_o(\mathbf{r})] - T_{s,e}[n_o(\mathbf{r})] + E_{int,ee}[n_o(\mathbf{r})] - E_H[n_o(\mathbf{r})]$$

Dans cette approche de Kohn et Sham, l'ensemble des opérateurs intervenant dans la fonctionnelle ont une forme connue excepté pour le terme d'échange-corrélation. Si nous étions en mesure de connaître la forme exacte de ce terme, alors nous serions en mesure de calculer l'énergie de l'état fondamentale et la densité électronique associée pour un système constitué de plusieurs électrons grâce à la méthode de Kohn et Sham. À ce jour, il n'existe que des expressions approchées, dont nous présentons 2 d'entre elles.

Nous avons maintenant tous les ingrédients nécessaires à la rechercher des solutions dans l'hypothèse où le terme d'échange-corrélation est connu. Il est aisément de retrouver le jeu d'équations de *Kohn et Sham* [9] en utilisant le principe variationnel (approche de Lagrange avec contrainte). La contrainte est donnée par le nombre d'électrons dans le système :

$$(2.16) \quad N_e = \int n(r) dr$$

ce qui nous donne *in fine* :

$$(2.17) \quad \left(-\frac{\nabla^2}{2} + v^{eff} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

où

$$(2.18) \quad v^{eff}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

La densité électronique est alors recherchée sous la forme :

$$(2.19) \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$$

où f_i est le terme d'occupation des niveaux ($f_i \in [0; 1]$). Pour simplifier, les ϕ_i représentent des fonctions d'ondes mono-électroniques et les ε_i s'interprètent comme “l'énergie” associée à ϕ_i . Comme nous l'avons noté, l'équation de Kohn-Sham (2.17) fournit des fonctions propres de type “fonctions d'ondes à un électron” et leurs valeurs propres associées. Il n'y a pas de lien entre ces valeurs propres et vecteurs propres avec les vraies fonctions d'ondes et les énergies associées. Les valeurs propres, solutions de l'équation mono-électronique (2.17), *ne correspondent pas* aux énergies d'excitation du système par ajout ou retrait d'un électron. L'énergie du système ne correspond donc pas à la somme de ces ε_i comme cela devrait l'être si elles représentaient réellement les énergies des vraies fonctions d'ondes électroniques du système.

d) Approximation locale de la densité (LDA)

L'approximation historique du potentiel d'échange-corrélation est l'approximation locale de la densité (LDA)[10], qui fut initialement développée pour les systèmes possédant une densité électronique ne variant pas ou peu, présentant alors une faible corrélation, typiquement le gaz d'électron homogène. Cette approximation permet ainsi d'écrire la fonctionnelle d'échange et de corrélation sous la forme :

$$(2.20) \quad E_{XC}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC} [n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

où ε_{XC} est l'énergie d'échange et de corrélation par électron du gaz d'électron homogène.

Cette énergie d'échange et de corrélation peut être séparée en 2 contributions : l'énergie d'échange ε_X et l'énergie de corrélation ε_C :

$$(2.21) \quad \varepsilon_{XC} [n(\mathbf{r})] = \varepsilon_X [n(\mathbf{r})] + \varepsilon_C [n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt[3]{\frac{6n[n(\mathbf{r})]}{\pi}} + \varepsilon_C [n(\mathbf{r})]$$

Dans cas du gaz d'électron homogène, la contribution d'échange peut être calculée de manière analytique, contrairement à la contribution de corrélation. Plusieurs expressions de cette fonctionnelle existent : l'expression de Vosko *et al.* [11], ou encore celle de Perdew et Zunger [10].

Cette approximation de la fonctionnelle est encore largement utilisée en physique du solide et donne de bon résultat pour les systèmes où la variation de la densité électronique est faible (isolants, semi-conducteurs), et tend à surestimer les forces de liaisons chimiques dans les solides. Elle continue d'être utilisée mais dans une moindre mesure au profit d'une autre forme de la fonctionnelle connue sous le nom de GGA.

e) Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'idée principale de l'approximation du gradient généralisé fut d'aller au-delà de l'approximation locale et de prendre en compte la variation de la densité électronique dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation :

$$(2.22) \quad E_{XC}^{GGA} = \int n[(\mathbf{r})] \varepsilon_{XC} [n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$$

De manière similaire au terme E_{XC}^{LDA} il existe plusieurs formes analytiques de E_{XC}^{GGA} telles que la GGA PW91 (Perdew et Wang [12]) ou bien la GGA PBE (de Perdew, Burke et Ernzerhof [13]). La GGA donne en règle générale un meilleur accord avec l’expérience que la LDA et dans le cas des systèmes métalliques, nous verrons cela dans la partie consacrée au nickel dans le chapitre 3.

f) Méthode de résolution auto-cohérente

Nous pouvons voir que les potentiels \hat{V}_H et \hat{V}_{XC} dépendent de la densité $n_0(\mathbf{r})$ qui à son tour dépend des fonctions d’ondes mono-électroniques. Cela signifie que l’équation de Kohn et Sham (équation 2.13) ne peut pas être résolue sans connaître la solution $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ ($i \in \{1, \dots, N_e\}$) de cette même équation. Afin de contourner cette difficulté, nous utilisons une méthode de résolution auto-cohérente. Celle-ci est représentée schématiquement sur la figure 2.3. En partant de la connaissance de la structure cristallographique et de la nature

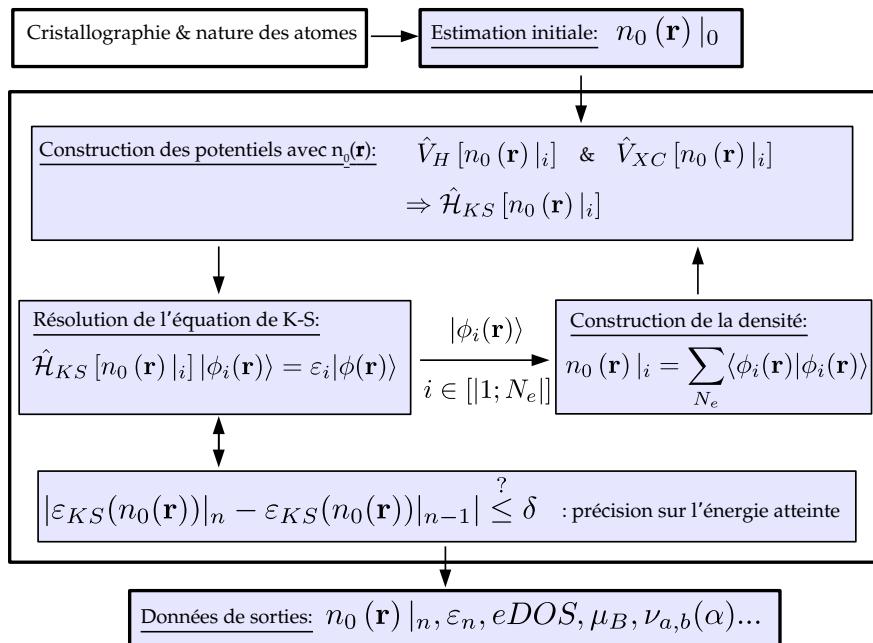


FIGURE 2.3 – Schéma de la boucle d’auto-cohérence utilisé en DFT afin de résoudre la convergence des calculs d’énergie et de la densité électronique.

chimique des atomes (nombres d'électrons, magnétisme, etc.), une densité initiale $\rho_{i=1}$ est construite. Cette densité permet de construire une première fois les potentiels dépendant de celle-ci ce qui permet de construire le Hamiltonien de Kohn et Sham $\hat{\mathcal{H}}_{KS,1}$. Nous pouvons alors résoudre l'équation de Kohn et Sham et déterminer la base de fonctions d'ondes $\phi_i(\mathbf{r})$ en minimisant l'énergie ε_1 . Il est alors possible de construire la nouvelle densité électronique $\rho_2 = \sum_{N_e} \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle$ et de la comparer avec la densité ayant servi à la construction de $\hat{\mathcal{H}}_{KS,1}$. On compare alors la valeur d'entrée à la valeur de sortie. Une valeur consigne δ (sur l'énergie totale du système par exemple) est donnée, parfois un second critère associé à l'amplitude des forces s'exerçant sur les atomes. Si la différence entre l'énergie totale au rang n et au rang $(n - 1)$ est inférieure au(x) critère(s), alors on considère que l'énergie est convergée⁵, sinon le cycle auto-cohérent est poursuivi jusqu'à atteindre la consigne.

g) Approximation des électrons de cœur et notion de pseudo-potentiels

Nous nous intéressons plus précisément aux fonctions d'ondes des électrons d'un système constitués d'atomes. Dans le cas d'un système constitué d'atomes possédant chacun un nombre d'électrons pouvant être différent, le point commun pour l'ensemble des électrons de chaque atome est que ceux-ci peuvent être distingués en 2 catégories :

- Les électrons de cœur qui n'interviennent pas dans le processus de liaison chimique, sont fortement liés au noyau et donc fortement localisés autour de ce dernier. Ils sont dits "inertes" ou "gelés".
- Les électrons de valence qui sont responsables de la liaison chimique avec les atomes environnant et responsables également de la nature de la liaison. Les électrons de valence sont plus ou moins délocalisés.

Le fait que les électrons de cœur soient fortement localisés et très peu couplés avec les électrons de valence permet de traiter les 2 types d'électrons de manière indépendante. Nous comprenons alors que la localisation des électrons de cœur et de valence sur des régions différentes de l'espace, ainsi que le faible couplage entre eux se traduit alors par l'orthogonalité

5. Ici nous voyons qu'il est possible de comparer les énergies entre 2 boucles successifs qu'à partir du rang 2.

des fonctions d'ondes des 2 types.

$$(2.23) \quad \langle \phi_i^v(\mathbf{r}) | \phi_j^c(\mathbf{r}) \rangle = 0, \quad \forall (i, j) \in \{1, \dots, N_v\} \times \{1, \dots, N_c\}$$

Ce principe fut proposé par Herring [14].

Les fonctions d'ondes de cœur (et de valence) peuvent être construites sur 2 bases de fonctions d'ondes (dont la nature peut être choisie en fonction de la symétrie du système) dont l'une peut être construite de sorte à être orthogonale à l'autre base. Supposons $\mathcal{B}_c = \phi_j^c(\mathbf{r})$ une base de fonctions d'ondes pour les électrons de cœur et $\mathcal{B} = \zeta_i(\mathbf{r})$ une base de fonctions d'ondes quelconques dont le choix c'est appuyé sur des considérations géométriques du système. Afin d'orthogonaliser la base \mathcal{B} avec la base \mathcal{B}_c , les vecteurs de \mathcal{B} peuvent être projetés sur une seconde base de fonctions d'ondes $\mathcal{B}_v = \{\alpha_i(\mathbf{r})\}$:

$$(2.24) \quad |\alpha_i(\mathbf{r})\rangle = |\zeta_i(\mathbf{r})\rangle - \sum_{j=\{1, \dots, N_c\}} \langle \phi_j^c(\mathbf{r}) | \zeta_i(\mathbf{r}) \rangle | \phi_j^c(\mathbf{r}) \rangle$$

Chacune des fonctions $\alpha_i(\mathbf{r})$ est orthogonale à l'ensemble des fonctions d'ondes de la base des électrons de cœur : $\langle \alpha_i((\mathbf{r})) | \phi_j^c(\mathbf{r}) \rangle = 0$. Les fonctions d'ondes des électrons de valence peuvent être exprimées sur la base \mathcal{B}_v en une combinaison linéaire des vecteurs de celle-ci :

$$(2.25) \quad |\phi_k^v(\mathbf{r})\rangle = \sum_i c_i |\alpha_i(\mathbf{r})\rangle = \sum_i c_i |\zeta_i(\mathbf{r})\rangle - \sum_i \sum_{j=\{1, \dots, N_c\}} c_i \langle \phi_j^c(\mathbf{r}) | \zeta_i(\mathbf{r}) \rangle | \phi_j^c(\mathbf{r}) \rangle$$

L'idée fondamentale du pseudo-potentiel est donc de remplacer par un potentiel les électrons de cœur dans le but de rendre plus simple et rapide les calculs permettant de déterminer les propriétés physiques des systèmes étudiés. Les fonctions d'ondes des électrons de valence doivent satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$(2.26) \quad \hat{H} |\phi_k^v(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_k^v |\phi_k^v(\mathbf{r})\rangle$$

et nous pouvons réécrire $|\phi_k^v(\mathbf{r})\rangle$ à l'aide des équations 2.24 et 2.25 donnant alors :

$$(2.27) \quad \hat{H} \sum_i c_i |\zeta_i\rangle - \sum_i \sum_{j=\{1, \dots, N_c\}} c_i (\varepsilon_k^v - \varepsilon_j^c) \langle \phi_j^c(\mathbf{r}) | \zeta_i(\mathbf{r}) \rangle | \phi_j^c(\mathbf{r}) \rangle = \varepsilon_k^v \sum_i c_i |\zeta_i(\mathbf{r})\rangle$$

La construction du pseudo-potentiel peut être effectuée par *ab initio*, sans ajuster sur des paramètres sur des valeurs expérimentales. Celui-ci est ensuite utilisé pour étudier les

propriétés liées aux électrons de valence au sein des molécules et des solides. La construction du pseudo-potentiel n'est pas unique et il est possible de choisir une forme permettant de simplifier les calculs et l'interprétation des résultats de structure électronique.

Les premiers pseudo-potentiels développés sont ceux qualifiés à *normes conservées* introduit par Hamann, Schluter et Chiang[15]. Ils respectent plusieurs critères :

- les valeurs propres associées aux fonctions propres $\phi^v(\mathbf{r})$ et celles associées aux fonctions propres $\tilde{\phi}^v$ sont identiques pour une configuration atomique donnée ;
- les fonctions d'ondes $\phi_k^v(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_k^v(\mathbf{r})$ sont égales au-delà d'un certain rayon r_C du noyau atomique ;
- Les dérivées logarithmiques de $\phi_k^v(\mathbf{r})$ et $\tilde{\phi}_k^v(\mathbf{r})$ sont égales en r_C , de même que les dérivées énergétiques des dérivées logarithmiques des fonctions ;
- la densité électronique intégrée sur le volume \mathcal{V} délimité par la sphère de rayon r_C pour chaque fonction d'onde $\phi_k^v(\mathbf{r})$ est identique à la densité électronique intégrée sur le même volume pour chaque pseudo-fonction associée $\tilde{\phi}_k^v(\mathbf{r})$.

Le but du pseudo-potentiel est de construire des pseudo-fonctions les plus "douces" possible⁶ tout en étant précises. Les pseudo-fonctions construites en utilisant un pseudo-potentiel à normes conservées peuvent être précises et décrire de manière précise les propriétés des électrons de valence du système, mais en sacrifiant la *douceur* des pseudo-fonctions.

Il existe d'autres catégories de pseudo-potentiels :

- i) Les pseudo-potentiels ultra-doux (USPP) proposés historiquement par Vanderbilt *et al.*[16, 17, 18]. C'est une approche similaire à celle permettant de générer des pseudo-potentiels à normes conservées, à ceci près que la charge à l'intérieur de la sphère de rayon r_C (qui correspond à la norme) n'est pas conservée. Cela permet de respecter uniquement la condition d'égalité des fonctions d'ondes $\tilde{\phi}_k^v(\mathbf{r}_C) = \phi_k^v(\mathbf{r}_C)$ et d'être en mesure de prendre une valeur r_C plus grande que celle qui devrait être prise pour les pseudo-potentiels à normes conservées.
- ii) Les pseudo-potentiels générés avec la méthode PAW (*Projector Augmented Waves*) déve-

6. La *douceur* d'une fonction est relative au rang du développement en série, des pseudo-fonctions $\tilde{\phi}_k^v(\mathbf{r})$ utilisées.

loppés par Blöchl [19] est similaire à la méthode permettant d’obtenir un pseudo-potentiel à normes conservées. Les fonctions d’ondes sont développées sur 2 bases de fonctions différentes en fonction de la région de l’espace : des sphères centrées sur les atomes et de rayon r_C et la région interstitielle. Les fonctions d’ondes du système sont représentées par des pseudo-fonctions construites sur une base d’ondes planes dans la région interstitielle. La particularité de la méthode *PAW* réside dans le fait d’utiliser une base de fonctions d’ondes atomiques pour construire les pseudo-fonctions d’ondes dans la région proche des noyaux atomiques.

Il existe d’autres méthodes permettant d’exprimer les fonctions d’ondes des systèmes telle que la méthode *APW* (*Augmented Planes Waves*) et les développements de celle-ci : *LAPW* et *LAPW+lo*. Le principe de cette méthode est de développer les fonctions d’ondes sur 2 bases de fonctions distinctes en fonction de la région de l’espace.

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé les pseudo-potentiels PAW développés pour VASP.

2.2 DFT et les systèmes cristallins

2.2.1 Représentation des systèmes périodiques

Un cristal est un état ordonné de la matière, pour lequel les atomes sont répartis de manière régulière dans l’espace. La structure présente un caractère périodique dans toutes les directions de l’espace (le cas des systèmes non périodiques n’est pas considéré ici), ce qui implique que le cristal est inchangé par translation. Un cristal est formé d’un motif associé à un réseau. Le réseau est décrit par une base de vecteur ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$) (ici, \mathbf{a}_3 n’est pas représenté sur la figure 2.4 pour des raisons de simplicité). Sur chaque noeud du réseau est ajouté le motif qui peut être constitué d’un ou plusieurs atomes. L’association d’un noeud du réseau, de la base de vecteur et d’un motif forme ce que l’on appelle une maille. De part la périodicité du cristal, celui-ci est alors invariant par translation \mathbf{T} égale à une combinaison linéaire des

vecteurs de la base du réseau :

$$(2.28) \quad \mathbf{T}_N = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3$$

où N_1, N_2 et N_3 sont des entiers.

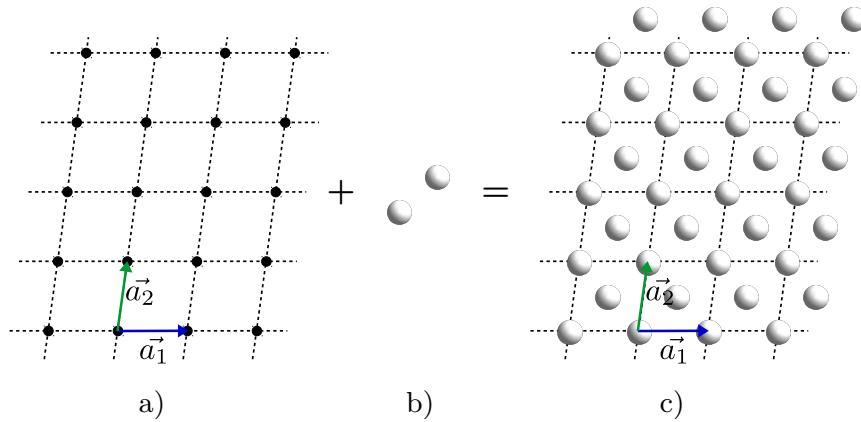


FIGURE 2.4 – Représentation schématique d'un cristal constitué **a)** d'un réseau périodique de nœud et **b)** d'un motif d'atome dont la combinaison des 2 forme le dit cristal (**c**).

Dans le code DFT que nous avons utilisé, les symétries du système sont exploitées afin de réécrire les équations de Kohn-Sham et réduire le coût numérique. La périodicité du cristal entraîne en effet que le potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$ du système, ressenti par chacun des électrons, est également périodique. La périodicité du potentiel du système est similaire à celle du cristal par le principe de causalité et est également invariant par translation \mathbf{T}_N :

$$(2.29) \quad \hat{V}_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{T}_N) = \hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$$

2.2.2 Théorème de Bloch

Les électrons soumis à un potentiel effectif périodique sont appelés des électrons de Bloch. Les états stationnaires de ces électrons, de part la périodicité du potentiel auquel ils sont soumis, ont une propriété remarquable. L'énoncé du théorème de Bloch est le suivant : les états

propres ψ des hamiltoniens à un électron soumis à un potentiel effectif périodique peuvent être choisis sous la forme d'ondes planes, multipliées par une fonction $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant une périodicité identique à celle du réseau de Bravais :

$$(2.30) \quad \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

où $\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3$, qui est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin⁷ (aussi appelé vecteur d'onde de Bloch), n est l'indice de la bande électronique et où les vecteurs \mathbf{b}_i sont les vecteurs dans l'espace réciproque des vecteurs de la base de la maille de Bravais : $\{\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3\} = \{\frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \frac{2\pi}{V}\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2\}$. La relation entre le vecteur d'onde \mathbf{k} et les vecteurs de base réciproques découle des conditions périodiques de Born-von Karman

Le fait que $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ soit périodique permet d'écrire :

$$(2.31) \quad u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Il est alors possible de réécrire l'équation 2.30 à l'aide de l'équation 2.31 :

$$(2.32) \quad \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{T}} \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Les fonctions d'ondes du système possèdent également la périodicité du système.

Une conséquence du choix d'une base d'ondes planes est alors la réPLICATION périodique de la boîte de simulation (voir figure 2.5).

L'étude des systèmes périodiques sans défauts peut être réalisée uniquement avec une maille élémentaire (primitive). En revanche, lors de l'étude des défauts au sein d'une structure périodique, il est important de bien choisir la taille de la boîte de simulation. En effet, il faut prendre une cellule de simulation suffisamment grande pour que les interactions électroniques et élastiques entre le défaut étudié et ses répliques soient négligeables⁸. Nous reviendrons sur cette considération dans le chapitre 3.

7. Tout vecteur d'onde \mathbf{k}' n'appartenant pas à la première zone de Brillouin peut être écrit comme la somme d'un vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à la première zone de Brillouin et d'un vecteur d'onde \mathbf{K} appartenant au réseau réciproque : $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}$.

8. En règle générale, les interactions élastiques sont à plus longues portées que les interactions électroniques.

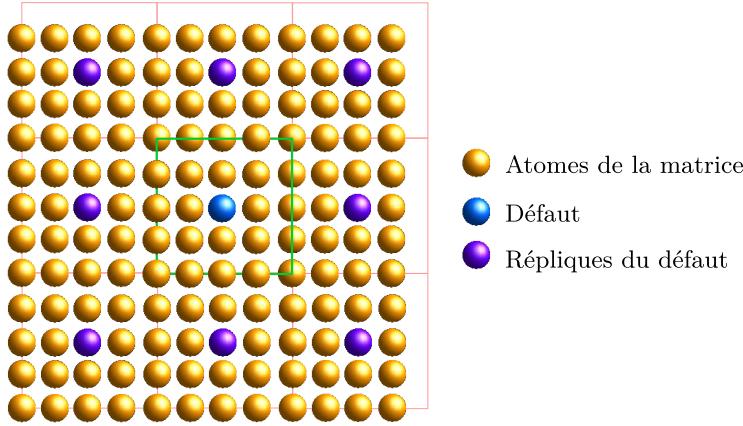


FIGURE 2.5 – Représentation du système étudié (cellule aux bords verts avec le défaut en bleu) et de ses répliques périodiques (cellules aux bords rouges avec le défaut violet).

2.2.3 Base d'ondes planes et critères de convergence

Afin d'utiliser simplement ces fonctions de Bloch, nous recherchons donc des solutions sous la forme des fonctions $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ décomposées en séries de Fourier dont les vecteurs d'ondes \mathbf{G} sont contenus dans l'espace réciproque de la boîte de simulation définis par les vecteurs de la maille (a_1, a_2, a_3) :

$$(2.33) \quad u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_{\mathbf{G} \in ZB} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}$$

Ω_c est le volume de la boîte de simulation et la somme est réalisée sur la première zone de Brillouin (ZB). Cette décomposition en séries de Fourier permet alors de réécrire la fonction d'onde $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ comme un produit entre une fonction d'onde de vecteur d'onde \mathbf{k} et une somme d'ondes planes :

$$(2.34) \quad \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_c}} \sum_{\mathbf{G} \in ZB} c_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

En théorie, la somme s'effectue sur un nombre infini d'ondes planes mais pour des raisons aussi bien pratiques que numériques, cette somme est tronquée et l'espace réciproque discrétilisé. Le premier critère permettant de définir à partir de quel vecteur d'onde la série de Fourier est tronquée est l'énergie de coupure, E_{cut} . Ce critère s'appuie sur l'énergie cinétique maximale

des électrons qui sera prise en compte, qui est donné par :

$$(2.35) \quad E_{cut} \geq \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{G})}{2m_e}$$

En augmentant E_{cut} (figure 2.6), nous augmentons le nombre de vecteurs d'ondes pris en compte dans l'équation 2.33 et donc la précision de la simulation numérique, mais nous augmentons, dans le même temps, le temps de simulation nécessaire pour atteindre la convergence du calcul (qui croît en N^3).

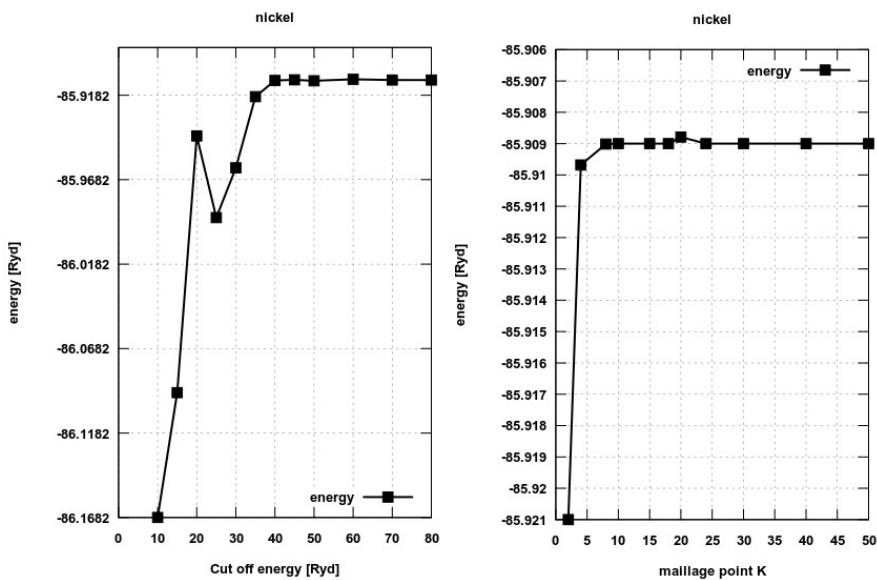


FIGURE 2.6 – Évolution de l'énergie d'un atome de nickel dans une maille primitive *cfc* en fonction du paramètre de E_{cut} et de la finesse du maillage de la grille de point \mathbf{k} .

Le choix de la valeur de E_{cut} résulte donc d'un compromis entre la précision des grandeurs physiques auxquels nous nous intéressons et le temps de la simulation. Cette précision dépend aussi du type de pseudo-potentiel utilisé et du système étudié. Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.6, l'énergie du système (ici du nickel pur avec un seul atome par cellule unité) converge relativement vite en fonction de la valeur de l'énergie de coupure. Ce graphe nous permet de choisir la valeur optimale de E_{cut} . Dans le cas du nickel pur, nous constatons que pour une énergie de 40 Ryd (≈ 544 eV), l'énergie du système est très bien convergée. Des tests réalisés pour des systèmes contenant des défauts nous ont poussé à augmenter cette valeur

jusqu'à 600 eV afin d'assurer une précision de l'ordre du meV/atome. Nous avons donc choisi une valeur de 600 eV pour le paramètre E_{cut} au sein du code VASP pour les systèmes de nickel pur et ceux contenant des défauts.

Le second critère associé à notre choix de base d'ondes planes est associé à la finesse du découpage de la première zone de Brillouin. La discréttisation de l'espace réciproque se fait via la méthode de Monkhorst-Pack [20]. Celle-ci consiste à générer un maillage de l'espace réciproque homogène, c'est-à-dire que les vecteurs d'ondes \mathbf{G} permettant de construire la base d'ondes planes sont équitablement réparties dans la première zone de Brillouin. La finesse de ce maillage de la première zone de Brillouin est également un critère modulable afin d'affiner les valeurs des grandeurs physiques d'intérêt. De la même manière que pour l'énergie de coupure, une meilleure précision des grandeurs du système est obtenue avec un maillage plus fin (voir figure 2.6) mais au prix d'un temps de simulation plus long⁹.

2.3 Dynamique du réseau

2.3.1 Introduction

Jusqu'à maintenant, les atomes du réseau ont été supposés fixes, en invoquant l'approximation de Born-Oppenheimer. Or cette hypothèse ne peut être valable que lorsque les noyaux sont infiniment massifs ou maintenus en place par des forces infiniment grandes. Nous comprenons alors qu'aucune de ces 2 conditions n'est valable et que chaque noyau peut osciller au voisinage de sa position d'équilibre et ceci même à température nulle. En effet, en considérant la nature quantique du système, le principe d'incertitude d'Heisenberg ($\Delta p \Delta x \gtrsim h$) implique que les noyaux situés à une position localisée possèdent une certaine quantité de mouvement et donc une certaine énergie associée, appelée énergie de point zéro (E_{ZPE}). En mécanique quantique on a une quantification des modes de vibration et le quantum associé à la vibration est appelé *phonon*.

Cette remise en question du modèle des noyaux statiques est nécessaire car ce modèle

9. Le temps de calcul est proportionnel au nombre de points k de la BZ.

ne permet pas d’expliquer certaines grandeurs comme l’évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température, la contribution des vibrations des noyaux à l’énergie fondamentale d’un solide, la dilatation thermique ou encore le phénomène de supraconductivité.

2.3.2 Approximation harmonique

Comme nous l’avons spécifié, les atomes d’un cristal sont considérés comme des oscillateurs harmoniques de nature quantique. On peut supposer que chaque atome α est en $\mathbf{r}_{\alpha l} = \mathbf{r}_{\alpha 0} + \mathbf{u}_{\alpha l}$ où $\mathbf{r}_{\alpha 0}$ est la position d’équilibre de l’atome α et $\mathbf{u}_{\alpha l}$ un déplacement par rapport à sa position d’équilibre, \mathbf{l} étant la direction suivant laquelle le déplacement a lieu. On peut alors développer l’énergie du système au voisinage de sa position d’équilibre au moyen d’un développement de Taylor du second ordre :

$$(2.36) \quad E_p(\{\mathbf{r}_{\alpha l}\}) = E_p(\mathbf{r}_{\alpha 0}) + \sum_{\alpha l, \mathbf{e}_i} u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i} \frac{\partial E_p(\mathbf{r}_{\alpha l})}{\partial u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i}} + \frac{1}{2} \sum_{\{\alpha, \mathbf{l}, \mathbf{e}_i\} \{\alpha', \mathbf{l}', \mathbf{e}_j\}} u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i} u_{\alpha' l'}^{\mathbf{e}_j} \frac{\partial^2 E_p(\mathbf{r}_{\alpha l})}{\partial u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i} \partial u_{\alpha' l'}^{\mathbf{e}_j}}$$

Comme nous avons considéré que le système oscillait autour de sa configuration d’équilibre, le terme d’ordre 1 est nul. Il reste alors le terme d’ordre zéro qui est une constante (et donc peut être prise égale à zéro) et le terme d’ordre 2. Le produit de $u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i} u_{\alpha' l'}^{\mathbf{e}_j}$ est homogène à une distance au carré correspondant à la variation de la longueur de l’oscillateur et la dérivée seconde du potentiel correspond à la constante de force associée, $\Phi_{\alpha l \alpha' l'}^{\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j}$. Cette grandeur peut s’écrire sous la forme :

$$(2.37) \quad \Phi_{\alpha l \alpha' l'}^{\mathbf{e}_i \mathbf{e}_j} = \frac{\partial^2 E_p}{\partial u_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i} \partial u_{\alpha' l'}^{\mathbf{e}_j}} = - \frac{\partial F_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i}}{\partial u_{\alpha' l'}^{\mathbf{e}_j}}$$

où $F_{\alpha l}^{\mathbf{e}_i}$ la composante \mathbf{e}_i de la force $\mathbf{F}_{\alpha l}$ s’exerçant sur l’atome α à la position $\mathbf{r}_{\alpha l}$ suite au déplacement $\mathbf{r}_{\alpha' l'}$ de l’atome α' suivant la direction \mathbf{e}_j .

Ce développement du potentiel via l’approximation harmonique est à la base de la méthode des déplacements finis permettant de calculer les modes de vibrations des phonons du système.

2.3.3 Méthode des déplacements finis

La méthode de déplacements finis permet de calculer les résultantes des forces pour l’ensemble des atomes du système suite au déplacement d’un de ces derniers. Les mouvements

considérés sont de faibles amplitudes et l'équation 2.37 peut alors être approximée par :

$$(2.38) \quad \Phi_{\alpha\alpha'\Gamma'}^{\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j} \approx -\frac{F_{\alpha\Gamma'}^{\mathbf{e}_i}}{u_{\alpha'\Gamma'}^{\mathbf{e}_j}}$$

Cette méthode permet de calculer l'ensemble des constantes de forces du système pour chaque déplacement possible (trois directions cristallographiques), le nombre de déplacements augmentant rapidement avec le nombre d'atomes, ce nombre peut néanmoins être réduit en utilisant les symétries du cristal. Nous obtenons ainsi $3N$ déplacements réductibles, qui nous permettent d'explorer l'ensemble des degrés de liberté non équivalents du système. Les cellules de simulation correspondant aux déplacements sont générées afin de déterminer les constantes de force $\Phi_{\alpha\alpha'\Gamma'}^{\mathbf{e}_i\mathbf{e}_j}$ associées.

L'ensemble des constantes de forces nous permet ensuite de construire la matrice dynamique $\mathcal{C}(R)$ qui représente la réponse mécanique du système suite à un petit déplacement d'un atome. À partir de cette matrice dynamique $\mathcal{C}(R)$ (fonction définie dans l'espace réel) on calcule les modes des phonons en la diagonalisant dans l'espace de Fourier. Les vecteurs propres correspondent aux déplacements et les valeurs propres sont les énergies de vibration du réseau cristallin. À partir de la connaissance de ces modes, on peut déterminer la densité d'états (DOS) de phonons, calculer l'énergie libre de vibration F_{vib} du système, l'entropie de vibration ou encore sa capacité thermique C_v .

Nous pouvons faire plusieurs remarques quant-à la précision de la méthode. La première concerne le fait que les forces inter-atomiques sont calculées en ayant déplacé l'un d'entre eux. Le calcul des forces atomiques nécessite alors un critère de convergence sur l'énergie du système plus exigeant (typiquement une précision de l'énergie, *EDIFF*, de l'ordre de $[1 \times 10^{-6}; 1 \times 10^{-8}]$). Ensuite, le choix de la taille de la boîte de simulation doit être correctement fait. En effet pour que la matrice des constantes de force $\mathcal{C}(R)$ soit suffisamment précise, il est nécessaire que la taille de la boîte corresponde au mieux à la portée des interactions entre atomes. Heureusement, les interactions décroissent suffisamment vite, et pour des distances de 3 distances atomiques, l'erreur devient minime. Ce dernier point peut être considéré comme satisfait en considérant des systèmes de 2^3 mailles de Bravais.

Dans le cas des systèmes sans défaut, la présence de nombreuses symétries conduit à un nombre réduit de calcul de forces, mais dans le cas de systèmes constitués de défauts (comme

les amas), le nombre de symétries est très vite réduit. Le nombre de calculs de force devient très vite grand (car nous avons un grand nombre d'atomes) pour des boîtes de simulations contenant elles-mêmes un grand nombre d'atomes. Le coût numérique devient alors prohibitif. Finalement, cette méthode a été utilisée pour les défauts ponctuels isolés (H, C, N, O en insertion et la lacune). Dans le cas de l'étude des modes de vibration des phonons pour les amas nous utiliserons seulement le calcul des fréquences pour un nombre très réduit d'atome, en calculant les fréquences de vibration des atomes constituant l'amas lui-même.

2.3.4 Propriétés thermodynamique vibratoire d'un cristal

Nous allons rappeler rapidement comment sont obtenues certaines grandeurs que nous utiliserons dans la suite de ce travail.

a) Densité de phonon

La densité de phonon, correspond au nombre de modes de vibration ayant une énergie E donnée. Elle est donnée par :

$$(2.39) \quad n(E) = \frac{1}{N_v} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \delta(E - E_{\mathbf{q}, \nu})$$

où \mathbf{q} correspond aux vecteurs d'ondes et ν aux modes des phonons.

b) Fonction de partition vibrationnelle dans un cristal

La grandeur qui peut être calculée simplement à partir du spectre de vibration complet est la fonction de partition vibrationnelle, q_{vib} . Elle s'écrit à partir de la fonction de partition de vibration :

$$(2.40) \quad q_{vib} = \prod_{\mathbf{q}, \nu} \frac{\exp(-\hbar\omega(\mathbf{q}, \nu)/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T)}$$

Elle s'écrit donc :

$$(2.41) \quad \mathcal{Z} = q_{int} q_{vib} = \exp(-E_{int}/k_B T) \prod_{\mathbf{q}, \nu} \frac{\exp(-\hbar\omega(\mathbf{q}, \nu)/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega(\mathbf{q}, \nu)/k_B T)}$$

c) Énergie et entropie vibrationnelle dans un cristal

L'énergie libre de Helmholtz au sein d'un système cristallin peut être calculée au moyen de \mathcal{Z} :

$$(2.42) \quad \begin{aligned} \mathcal{F} &= -k_B T \ln \mathcal{Z} \\ &= E_{int} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega(\mathbf{q}\nu) + k_B T \sum_{\mathbf{q}\nu} \ln [1 - \exp(-\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/k_B T)] \end{aligned}$$

Il est alors possible de dériver l'entropie de ce système :

$$(2.43) \quad \begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= \frac{1}{2T} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega(\mathbf{q}\nu) \coth(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/2k_B T) - k_B \sum_{\mathbf{q}\nu} \ln [2 \sinh(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/2k_B T)] \end{aligned}$$

ou encore la chaleur spécifique, donnée par :

$$(2.44) \quad \begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \\ &= \sum_{\mathbf{q}\nu} k_B \left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/k_B T)}{[\exp(\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)/k_B T) - 1]^2} \end{aligned}$$

Les usages de ces différentes informations sont détaillés dans les paragraphes suivants.

2.4 Diffusion à l'état solide

2.4.1 Introduction

Dans cette section, nous présentons quelques notions associées au calcul et à l'analyse du coefficient de diffusion dans les systèmes cristallins. Nous allons en particulier présenter une méthode permettant de déterminer le coefficient de diffusion, D , d'espèces interstitielles ainsi que le coefficient de diffusion de la lacune à partir de l'analyse des mécanismes à l'échelle atomique. La détermination de D nécessite la connaissance de plusieurs grandeurs à l'échelle atomique, grandeurs relatives à la diffusion telles que la connaissance des différents mécanismes de sauts élémentaires de l'espèce qui diffuse, des barrières énergétiques associées aux différents types de saut ainsi que les fonctions de partition du système dans l'état de transition et dans

le ou les états d'équilibre. Une théorie de la diffusion basée sur une approche continue de la matière existe mais n'a pas été utilisée au cours de ce travail de thèse et sera donc l'objet seulement d'une brève description¹⁰.

Une description phénoménologique des mécanismes de diffusion à l'échelle macroscopique au sein d'un milieu continu est obtenue au moyen de l'équation de Fick. La première loi de Fick permet de relier le flux d'une espèce à son gradient de concentration au moyen de son coefficient de diffusion :

$$(2.45) \quad \vec{J} = -D \nabla C(r, t)$$

\vec{J} est le flux de l'espèce considérée (souvent exprimé en $at.m^{-2}.s^{-1}$), D est son coefficient de diffusion (en $m^2.s^{-1}$) et $C(\vec{r}, t)$ ($at.m^{-3}$) la concentration de l'espèce à la coordonnée d'espace \vec{r} à un instant t . Une première observation quant à cette loi nous permet de constater que le flux de l'espèce est de signe opposé à la variation spatiale de la concentration.

La seconde loi de Fick, quant-à elle, permet de relier la variation temporelle de la concentration de l'espèce avec le Laplacien de la concentration :

$$(2.46) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \nabla C)$$

$$(2.47) \quad = D \Delta C$$

où ΔC est le Laplacien de la concentration. Le passage de l'équation 2.46 à 2.47 suppose que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, ce qui est généralement supposé en première approximation. Cette seconde loi de Fick découle de la combinaison de la première loi de Fick et du caractère continue du flux de l'espèce diffusant, basée sur la conservation de son flux.

La résolution de la seconde loi de Fick permet de déterminer la variation temporelle et spatiale de la concentration de l'espèce considérée. L'expression de la concentration déduite de la seconde loi de Fick, dépend donc du coefficient de diffusion D . L'expression peut alors être réarrangée afin d'exprimer le coefficient de diffusion en fonction de la concentration qui est mesurable expérimentalement.

10. Une description plus étendue peut être trouvée dans les ouvrages traitant de la diffusion à l'état solide [21, 22].

2.4.2 Généralité sur la diffusion à l'échelle atomique et la théorie de l'état de transition

a) Chemin "simple" de diffusion dans un cristal cubique à faces centrées

La diffusion dans les systèmes cristallins cubiques a été étudiée par Wert et Zener[23] dès les années 1950, notamment le cas de la diffusion de C et N dans le fer cubique centré. Le coefficient de diffusion d'un élément interstitiel dans un système cubique est donné par l'équation suivante :

$$(2.48) \quad D = \frac{1}{6} l^2 \Gamma$$

où :

- l est la distance entre 2 plans cristallins consécutifs normaux à la direction \vec{n} , contenant les sites accueillant l'élément considéré ;
- Γ correspond au nombre de sauts par seconde effectué par l'élément diffusant ;
- le facteur $1/6$ vient du fait que seulement cette fraction de saut contribue suivant la direction \vec{n} .

Toutefois, cette expression n'est valable que lorsqu'un seul type de site cristallin peut accueillir l'élément considéré au sein du système, ce qui implique qu'il n'y ait qu'une seule fréquence de saut Γ pour tous les sauts.

Dans les cas qui vont nous intéresser, cette équation correspond seulement à 2 cas possibles représentés figure 2.7 a) : la diffusion entre 2 sites tétraédriques adjacents séparés par une distance $l = a/2$ suivant une direction $<100>$ et le cas de la diffusion entre 2 sites octaédriques séparés par une distance $a/\sqrt{2}$ suivant une direction $<110>$. Dans ces cas-là, le coefficient de diffusion 2.48 suivant une direction $<100>$ devient respectivement :

$$(2.49) \quad D_{oo} = a^2 \Gamma_{oo}$$

$$(2.50) \quad D_{tt} = \frac{1}{4} a^2 \Gamma_{tt}$$

où a est le paramètre de maille du réseau cfc et où Γ_{oo} et Γ_{tt} sont respectivement les fréquences de sauts entre 2 sites octaédriques et entre 2 sites tétraédriques.

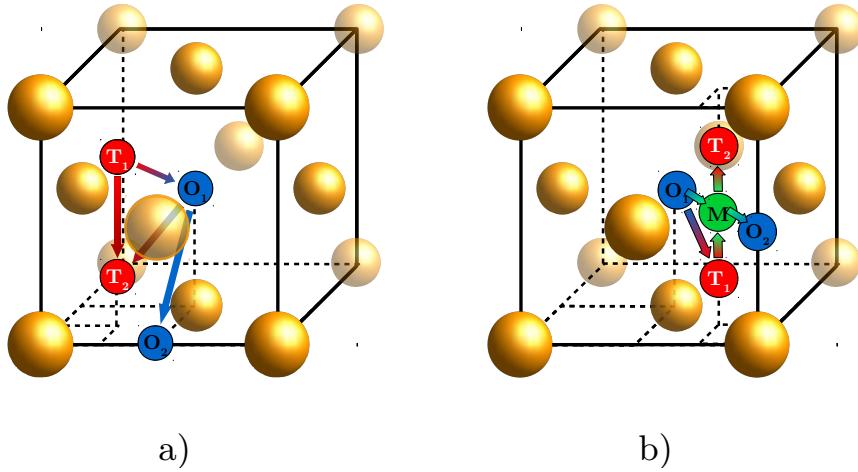


FIGURE 2.7 – Représentations schématiques des différents chemins de diffusion possibles dans un système cubique à faces centrées. a) Chemins de diffusions entre 2 sites interstitiels identiques : octaédriques o_1 et o_2 , 2 sites tétraédriques t_1 et t_2 ; b) Chemins de diffusions entre 2 sites interstitiels différents : octaédrique o et tétraédriques t , octaédrique o et M , ainsi que tétraédrique t et M .

Un troisième mécanisme élémentaire couramment utilisé en plus de ces précédentes possibilités est le mécanisme représenté sur la figure 2.7 a). L’atome diffuse de sites octaédriques à sites tétraédriques premiers voisins. L’expression du coefficient de diffusion peut être déduite en déterminant la probabilité qu’à un atome interstitiel de partir d’un site octaédrique et d’arriver à un site octaédrique adjacent par l’intermédiaire d’un site tétraédrique, sachant qu’il y a un seul site octaédrique pour deux sites tétraédriques. L’expression du coefficient de diffusion devient alors :

$$(2.51) \quad D_{ot} = \frac{1}{2}a^2 \frac{\Gamma_{ot}\Gamma_{to}}{\Gamma_{to} + 2\Gamma_{ot}}$$

où Γ_{ot} et Γ_{to} sont les fréquences de sauts entre un octaédrique et tétraédrique, et réciproquement.

b) Recherche de l'états de transition

Le passage entre 2 sites cristallins distincts s'effectue par ce qui est appelé un saut atomique élémentaire entre 2 configurations identiques ou non. Prenons en exemple un cas simple hypothétique dans lequel un atome interstitiel diffuse directement d'un site octaédrique à un autre. L'évolution de l'énergie au cours de la migration de l'atome entre 2 sites octaédriques peut être schématisée par un profil en 2 dimensions comme représenté sur la figure 2.8.

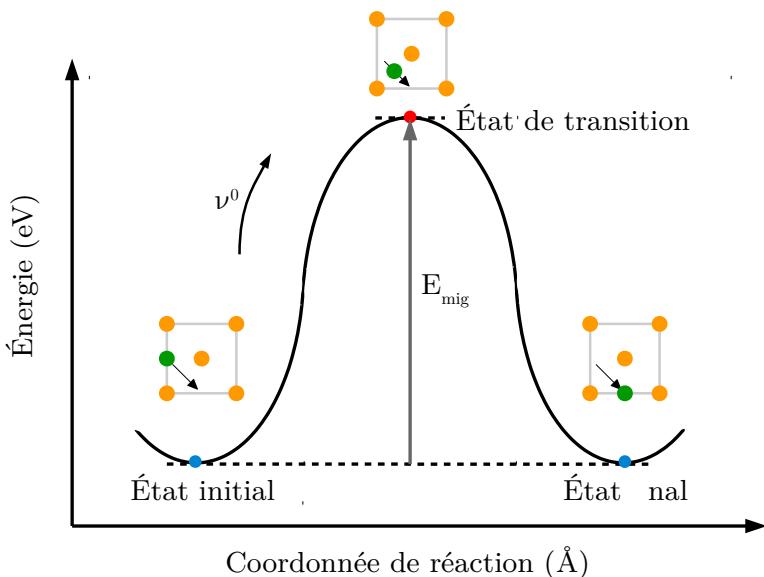


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de l'évolution de l'énergie du système au cours d'un saut élémentaire de l'atome se déplaçant (représenté par une boule verte) entre 2 sites interstitiels du réseau d'atome de la matrice (représentés par des boules jaunes).

Le profil énergétique associé au mécanisme de saut montre plusieurs éléments importants :

- L'état initial et final constituent des minimums (d'énergie) locaux auxquels sont donc associés $3N_a$ (où N_a est le nombre d'atomes du système) fréquences de vibrations réelles.
- L'état initial et final sont séparés une configuration de point col, dont l'énergie, E_m , correspond à un extremum de la courbe d'énergie reliant l'état initial à l'état final.

- La trajectoire dans l'espace des phases reliant l'état initial et l'état final tout en passant par l'état de transition est appelée chemin de plus basse énergie (appelée "*minimum energy pathway*" (MEP) en anglais).
- Le point col est caractérisé par $3N_a - 1$ fréquences de vibrations réelles et une fréquence de vibration imaginaire.
- Le nombre de tentatives réalisé par l'atome pour accéder à l'état de transition par unité de temps est la fréquence d'attaque ν^0 . En première approximation, cette fréquence correspond à la vibration de l'atome effectuant le saut dans la direction du chemin de diffusion.
- La fréquence de réussite du saut Γ dépend de la fréquence d'attaque ν^0 et de l'énergie de migration E_{mig} .

Dans le cadre de la théorie des processus thermodynamiquement activés, Vineyard [24] montre que la fréquence de saut Γ est proportionnelle au rapport de la fonction de partition de configuration restreinte de l'état de transition (\mathcal{Z}_{ET}) sur celle de l'état initial (\mathcal{Z}_{EI}) (le coefficient de proportionnalité étant $k_B T/h$) :

$$(2.52) \quad \Gamma = \frac{k_B T}{h} \frac{\mathcal{Z}_{ET}}{\mathcal{Z}_{EI}}$$

Dans son papier originel, Vineyard s'appuya sur l'approximation quasi-harmonique afin de simplifier le potentiel décrivant l'énergie du cristal dans la région locale autour de l'état initial et dans celle environnant l'état de transition. Ainsi, proche de l'état initial et de l'état de transition, les fonctions de partition configurationnelle peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$(2.53) \quad \mathcal{Z}_{EI} = \prod_{j=1}^{3N_a} \frac{k_B T}{h \nu_j} e^{-F_{EI}/k_B T}$$

$$(2.54) \quad \mathcal{Z}_{ET} = \prod_{j=1}^{3N_a-1} \frac{k_B T}{h \nu'_j} e^{-F_{ET}/k_B T},$$

où ν_j et ν'_j sont les modes normaux de vibration dans l'état initial et dans l'état de transition, et où F_{EI} et F_{ET} correspondent à l'énergie libre (définie à l'équation 2.42) du système dans la configuration initiale et de transition. D'où :

$$(2.55) \quad \Gamma = \frac{\prod_{j=1}^{3N_a} \nu_j}{\prod_{j=1}^{3N_a-1} \nu'_j} \exp \left(-\frac{E_{mig}}{k_B T} \right).$$

On notera que le pré-facteur (rapport des produits de fréquences) est bien homogène à une fréquence. Ce rapport constitue ce que l'on appelle la fréquence effective que l'on note ν^* . E_{mig} est l'énergie libre de migration obtenue en faisant la différence entre l'énergie libre de l'état de transition et l'énergie libre de l'état initiale.

Cette différence d'énergie libre entre l'état de transition et l'état initial qui peut également s'écrire comme une différence entre l'énergie interne de migration E_{mig} et l'énergie découlant de l'entropie de migration S_{mig} :

$$(2.56) \quad F_{mig} = E_{mig} - TS_{mig}$$

En injectant ce résultat dans l'expression de la fréquence de saut, nous obtenons que :

$$(2.57) \quad \Gamma = \nu^0 \exp\left(\frac{S_{mig}}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_{mig}}{k_B T}\right)$$

Finalement, en introduisant les fréquences de saut présentes dans les expressions des coefficients de diffusion (équations 2.49, 2.50 et 2.51), il est alors possible d'exprimer les coefficients de diffusion en fonction des fréquences effectives et des énergies de migration. Il suffit alors de calculer ces grandeurs pour calculer $D(T)$.

Les expressions des coefficients de diffusion obtenues en appliquant l'approximation harmonique sont valides pour les états de transition du premier ordre uniquement. En effet, si l'état de transition possède plus d'une fréquence imaginaire, alors le facteur pré-exponentielle de l'équation 2.55 n'est plus homogène à une fréquence, et le calcul simple n'est plus possible. Il est généralement admis que les états de transition du second ordre n'ont qu'un très faible impact sur le transport de l'élément diffusant. Bien que cette hypothèse soit facilement acceptable, aucune étude, à notre connaissance, ne démontre ce résultat. Dans le cas hypothétique où un état de transition s'avère être d'un ordre supérieur, l'approximation harmonique ne doit pas être faite et il faut alors manipuler les fonctions de partitions dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique où sans approximation. La fonction de partition d'un atome diffusant au sein d'un cristal se décompose usuellement en 2 contributions :

- la partition vibrationnelle \mathcal{Z}^{vib} ,
- la partition électronique \mathcal{Z}^{el}

D'autres contributions de la fonction de partition peuvent être prises en compte telles que la contribution anharmonique ou le magnétisme, mais celles-ci ont été négligées en première approximation au cours de ce travail. Ce qui conduit à décomposer les fonctions de partitions au sein de l'équation de la fréquence de saut au moyen de l'éq. 2.52 :

$$(2.58) \quad \Gamma = \frac{k_B T}{h} \frac{\mathcal{Z}_{ET}^{vib}}{\mathcal{Z}_{EI}^{vib}} \frac{\mathcal{Z}_{ET}^{el}}{\mathcal{Z}_{EI}^{el}} = \frac{k_B T}{h} \frac{\mathcal{Z}_{ET}^{vib}}{\mathcal{Z}_{EI}^{vib}} \exp\left(-\frac{E_{mig}}{k_B T}\right)$$

Les parties vibrationnelles des fonctions de partitions sont exprimées à partir de la relation :

$$(2.59) \quad F^{vib} = -k_B T \ln \mathcal{Z}^{vib} = k_B T \sum_{\mathbf{q},j} \ln \left(2 \sinh \left(-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q},j}}{2k_B T} \right) \right)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et $\omega_{\mathbf{q},j}$ les vibrations des associées aux différents modes j pour le vecteur d'onde \mathbf{q} . D'où :

$$(2.60) \quad \Gamma = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{F_{ET}^{vib} - F_{EI}^{vib}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{mig}}{k_B T}\right) = \nu^* \exp\left(-\frac{E_{mig}}{k_B T}\right)$$

En exprimant les fonctions de partition de vibration en fonction de l'énergie libre de vibration de Helmholtz, le facteur pré-exponentiel contenant l'énergie de migration E_{mig} est toujours homogène à une fréquence et correspond donc à la fréquence effective d'attaque.

L'utilisation de la fonction de partition de l'état de transition nous permet d'aborder avec une méthode plus généraliste la détermination du coefficient de diffusion.

c) Théorie de la diffusion aléatoire via plusieurs états de transition

Nous allons résumer ici la méthode utilisée pour obtenir les expressions analytiques des coefficients de diffusion dans le cas d'interstitiels. La théorie de la diffusion aléatoire via plusieurs états a été introduite par Landman et Shlesinger [25, 26] en 1979 dans le cas de l'étude de la diffusion sur des surfaces. Cette théorie s'appuie sur le formalisme des propagateurs en physique et permet de déterminer plusieurs observables du système, notamment le coefficient de diffusion. Nous présentons ici la méthode afin de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce. La méthode est résumée sur la figure 2.9. Une description plus détaillée sera trouvé dans les articles de Landman et Shlesinger [25, 26].

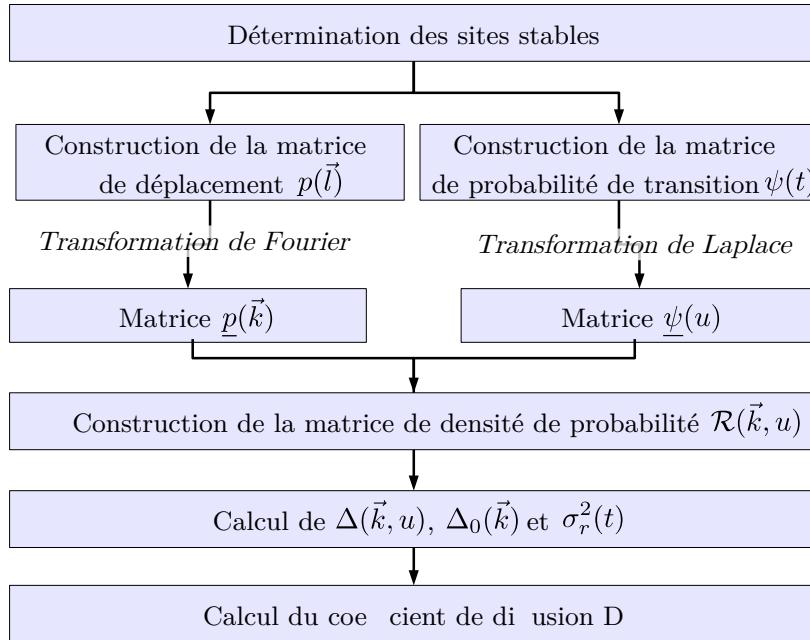


FIGURE 2.9 – Résumé de la méthodologie de la théorie de la diffusion aléatoire via plusieurs états de transition afin de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce.

Prenons l'exemple de la diffusion de l'oxygène au sein de la matrice cubique à faces centrées de nickel. La première étape de cette méthode consiste à identifier les mécanismes de saut entre les différents sites stables au sein de la maille primitive du système. Comme nous le verrons plus loin, section 4.2, l'oxygène est stable dans les sites octaédriques et les sites tétraédriques au sein du nickel.

Nous devons construire deux matrices caractérisant le mécanisme de diffusion de l'atome diffusant : $\underline{p}(\vec{k})$ et $\underline{\psi}(u)$. Il faudra considérer la maille la plus petite possible (ici on s'est restreint à la maille primitive). $\underline{p}(\vec{k})$ correspond aux déplacements possibles entre sites stables alors que $\underline{\psi}(u)$ sera associée aux probabilités de sauts entre les sites stables.

Dans notre cas la maille primitive contient 1 site octaédrique (noté o) et 2 sites tétraédriques (notés t_1 et t_2). Nous supposons que seule la diffusion entre sites octaédriques et tétraédriques est possible : $o \iff t_1$ et $o \iff t_2$. Il nous faut alors savoir quel chemin l'atome utilise lors du saut : pour aller par exemple de o à t_1 il nous faut savoir si l'atome va rester dans

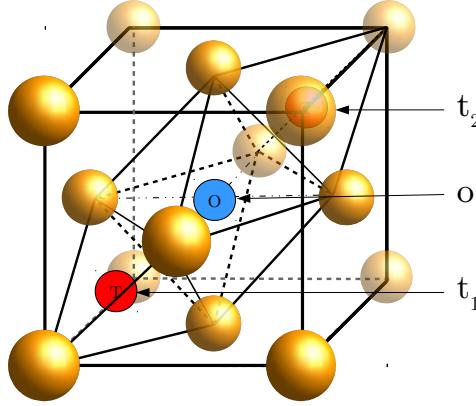


FIGURE 2.10 – Représentation de la maille conventionnelle de Bravais et de la maille primitive de la structure cubique à faces centrées. Les 2 sites tétraédriques (boules rouges) et le site octaédrique (boule bleue) appartenant à la maille primitive sont également représentés.

la maille primitive, ou s'il sort, auquel cas il faut connaître dans quelle maille il se retrouvera alors. On construit alors la matrice associée aux déplacements, ici cela donne :

$$(2.61) \quad \underline{p}(\vec{k}) = \begin{matrix} & o & t_1 & t_2 \\ o & 0 & A_{t_1o} & A_{t_2o} \\ t_1 & A_{ot_1} & 0 & 0 \\ t_2 & A_{ot_2} & 0 & 0 \end{matrix}$$

avec :

$$(2.62) \quad \begin{aligned} A_{t_1o} &= \frac{1}{4} [1 + e^{-ilk_1} + e^{-ilk_2} + e^{-ilk_3}] \\ A_{ot_1} &= \frac{1}{4} [1 + e^{ilk_1} + e^{ilk_2} + e^{ilk_3}] \\ A_{t_2o} &= \frac{1}{4} [1 + e^{ilk_1} + e^{ilk_2} + e^{ilk_3}] \\ A_{ot_2} &= \frac{1}{4} [1 + e^{-ilk_1} + e^{-ilk_2} + e^{-ilk_3}] \end{aligned}$$

où $\{k_1, k_2, k_3\}$ correspond à la base des vecteurs de la maille primitive et l la norme de ces vecteurs.

La seconde matrice est celle associée à $\underline{\psi}(u)$ (transformée de Lagrange) qui traduit les

probabilités de quitter les sites. Elle s'écrira de la forme :

$$(2.63) \quad \underline{\psi}(u) = \begin{matrix} & o & t_1 & t_2 \\ o & 0 & \frac{4\Gamma_{to}}{4\Gamma_{to}+u} & \frac{4\Gamma_{to}}{4\Gamma_{to}+u} \\ t_1 & \frac{4\Gamma_{ot}}{8\Gamma_{ot}+u} & 0 & 0 \\ t_2 & \frac{4\Gamma_{ot}}{8\Gamma_{ot}+u} & 0 & 0 \end{matrix}$$

Les opérations de transformation de Laplace et de Fourier ont pour but de simplifier l'écriture de la matrice \mathcal{R} de densité de probabilité. En effet \mathcal{R} dépend de la matrice des probabilités $\underline{\psi}(t)$ de transition et de la matrice de déplacement $p(\vec{l})$ (produit terme à terme) et les transformations effectuées permettent d'écrire :

$$(2.64) \quad \mathcal{R}(\vec{k}, u) = \mathcal{I} - \underline{\psi}(u)p(\vec{k})$$

$$(2.65) \quad = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{4\Gamma_{to}A_{t1o}}{4\Gamma_{to}+u} & -\frac{4\Gamma_{to}A_{t2o}}{4\Gamma_{to}+u} \\ -\frac{4\Gamma_{ot}A_{ot1}}{8\Gamma_{ot}+u} & 1 & 0 \\ -\frac{4\Gamma_{ot}A_{ot2}}{8\Gamma_{ot}+u} & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

On calcule alors le déterminant $\Delta(\vec{k}, u)$ de $\mathcal{R}(\vec{k}, u)$. Le coefficient de diffusion est obtenu à partir de $\Delta(\vec{k}, u)$. Le déplacement carré moyen peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$(2.66) \quad \sigma^2 = \frac{1}{2t} \lim_{\vec{k} \rightarrow 0} \frac{t}{\Delta_0} \left. \frac{\partial^2 \Delta(\vec{k}, u)}{\partial \vec{k}_r^2} \right|_{u \rightarrow 0}$$

avec Δ_0 étant la limite de $\Delta(\vec{k}, u)$ quand u tend vers 0. Nous retrouvons alors l'équation 2.51.

L'intérêt de cette méthode est de pourvoir dériver le coefficient de diffusion plus simplement dans des cas où l'analyse et le bilan des probabilités de sauts conduisent à un déplacement global complexe.

2.4.3 État de transition et calculs NEB

Comme nous l'avons vu, la connaissance des états de transition et de leurs propriétés est donc au cœur de l'étude des processus réactionnels. Plusieurs méthodes ont été élaborées afin

de les déterminer [27]. La CI-NEB (“*Climbing Image Nudged Elastic Method*”) est l’une de ses méthodes et figure parmi les plus répandues et efficaces. La CI-NEB est une méthode intéressante car elle permet de déterminer l’état de transition ainsi que le MEP (“*Minimun energy path*”) et donc la barrière d’énergie E_{diff} associée au déplacement. Nous présentons maintenant cette méthode qui a été utilisée au cours des travaux de thèse afin d’étudier les différents mécanismes de sauts atomiques des différents défauts.

La méthode CI-NEB[28, 29] est une amélioration de la méthode NEB. Elle consiste à minimiser l’énergie d’un ensemble de configurations du système, interpolée à partir de 2 configurations fixes : un état initial et un état final. Conceptuellement, l’ensemble des configurations (ou images) intermédiaires forment une ”bande” et chaque image est reliée à l’image précédente et suivante au moyen de ressorts fictifs. La bande (élastiques+images intermédiaires) est fixée à ses extrémités par la configuration initiale et finale et les configurations intermédiaires sont optimisées au moyen d’un algorithme de minimisation des forces ou d’énergie. L’optimisation peut être faite directement sur la bande en considérant la fonction $S_N(\{R_i\})$:

$$(2.67) \quad S_N(\{\vec{R}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} E(\vec{R}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2$$

où $E(\vec{R}_i)$ est l’énergie de la configuration intermédiaire i , et $\frac{k}{2}(\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1})^2$ est l’énergie associée à la force de rappel du i^{eme} ressort. La minimisation de la force (F_i sur la figure 2.11) dérivée de S_N formulée de cette manière entraîne 2 problématiques :

- La minimisation des termes des forces de rappel des ressorts fictifs provoque un léger décalage hors du chemin de plus basse énergie si celui-ci est courbé.
- La minimisation des énergies $E(\vec{R}_i)$ des configurations intermédiaires provoque une descente de celles-ci de part et d’autre du point selle, la résolution du paysage énergétique au niveau de ce dernier est donc plus faible.

Afin de corriger ces 2 problèmes, il suffit de minimiser la composante normale à la bande, la force dérivée de l’énergie du système à chaque configuration intermédiaire, et de minimiser la partie tangentielle à la bande de chacune des forces de rappel. Cela revient alors à minimiser

\vec{F}_i :

$$(2.68) \quad \begin{aligned} \vec{F}_i &= -\nabla E(\vec{R}_i)|_{\perp} + \vec{F}_i \cdot \vec{\tau}_i \vec{\tau}_i \\ &= -(\nabla E(\vec{R}_i) - \nabla E(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_{i\parallel} \vec{\tau}_{i\parallel}) + k(|\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i| - |\vec{R}_i - \vec{R}_{i-1}|) \vec{\tau}_i \end{aligned}$$

Le premier terme à droite de l'égalité est la composante tangentielle de la force dérivée du paysage énergétique à l'image i (F_i^\perp sur la figure 2.11). Le second membre à droite de l'égalité est la composante tangentielle de la force de rappel exercée sur l'image i également ($F_i^{S\parallel}$ sur la figure 2.11). $\vec{\tau}_i$ et $\vec{\tau}_{i\parallel}$ correspondent respectivement aux vecteurs unitaires tangents et normaux à la bande à l'image intermédiaire i .

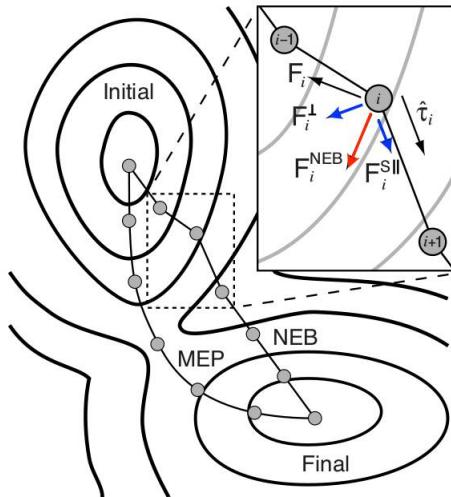


FIGURE 2.11 – (Image extraite de la présentation [30]) Représentation de l'espace des phases du système et du chemin de plus basse énergie reliant 2 bassins d'énergie minimale (*Initial* et *Final*). Les sphères grises représentent les images intermédiaires du système discrétilisant le chemin réactionnel. L'encadré en haut à gauche représente les forces s'exerçant sur l'image i .

La minimisation de la force totale permet d'aboutir à un "ruban" coïncidant avec la MEP. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de déterminer le point selle. Une estimation du point selle peut être faite en interpolant les coordonnées des configurations des images intermédiaires dans l'espace des phases. Néanmoins cette interpolation ne garantit pas l'obtention exacte du

point selle et ne reste qu'une approximation, qui est plus ou moins correcte en fonction de l'échantillonnage du chemin entre les états initial et final.

Comme nous l'avons mentionné en début de section, la méthode CI-NEB est une amélioration de la méthode NEB car elle permet à l'une des images de converger vers l'état de transition présent le long du MEP. L'amélioration consiste à identifier, après quelques itérations de la méthode NEB classique, l'image ayant l'énergie $E(\vec{R}_i)$ la plus élevée et à remplacer l'expression décrivant les forces s'exerçant sur cette image (initialement donnée par l'équation 2.68) par :

$$(2.69) \quad \vec{F}_{i,max} = -\nabla E(\vec{R}_{i,max}) + 2\nabla E(\vec{R}_{i,max})_{||}$$

Nous voyons alors que la modification des forces appliquées consiste à supprimer la force de rappel du ressort fictif associé à l'image et à inverser la composante tangentielle de la force dérivée du paysage énergétique du système s'exerçant celle-ci. Cela a pour effet de faire "grimper" la configuration de la bande la plus proche de la configuration de transition vers cette dernière.

Pour finir, remarquons que lors de la construction du chemin réactionnelle, les configurations intermédiaires sont interpolées à partir des configurations initiales et finales. Cela implique que la forme et le volume de la boîte de simulation sont également interpolées. Or le volume et la forme de la boîte de simulation sont amenées à changer au cours de la migration de l'atome qui diffuse, ce qui n'est pas pris en compte lors de la minimisation des forces. De récents travaux réalisés par Sheppard *et al.* [31] permettent de prendre en considération la déformation et les contraintes de déformation générées par l'élément diffusant. Cela a donné lieu à une méthode plus complète, appelée *méthode NEB généralisée aux états solides* (G-SSNEB). La prise en compte de la déformation et des contraintes est réalisée en étendant la définition des forces s'exerçant sur le système. Nous avons effectué quelques tests avec cette méthode G-SSNEB, en considérant le temps de simulation et la correction sur la valeur des barrières d'énergies. Nous avons décidé d'utiliser la méthode CI-NEB pour l'étude des états de transition des différentes espèces chimiques considérées. La raison à cela est que les cas traités avec les 2 méthodes ont montré que les temps de simulation avec la méthode G-SSNEB sont semblables ou supérieurs aux temps des simulations réalisées avec la méthode CI-NEB.

La seconde raison est qu’au cours des simulations avec la méthode G-SSNEB, des “anomalies” pour différents cas ont été observées où des changements importants de volume et de forme de la boîte de simulation ont lieu.

2.5 Thermodynamique des défauts

Nous terminerons ce chapitre théorie par un rappel de propriétés thermodynamiques ainsi que des différentes grandeurs que nous utiliserons dans les chapitre suivants pour caractériser les amas.

2.5.1 Rappel de thermodynamique

Dans cette partie, nous rappelons quelques éléments de thermodynamique afin de comprendre et différencier les paramètres qui sont évoqués pour les solides.

Soit un système \mathcal{S} contenant \mathcal{N} moles de constituants homogènes, la définition de l’énergie interne comme potentiel thermodynamique est issu du domaine de la mécanique où l’énergie interne est analogue à l’énergie potentielle. Les deux premiers principes de la thermodynamique permettent de relier des grandeurs intensives à des grandeurs extensives. L’équation de Gibbs permet de relier l’énergie interne U du système, l’entropie S (à la température T), la pression P (à son volume V)¹¹, et les potentiels chimiques μ des espèces présentent dans le système :

$$(2.70) \quad dU(S, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathcal{N}} dS - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \mathcal{N}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{N}} \right)_{S, V} d\mathcal{N}$$

$$(2.71) \quad = TdS - PdV + \mu d\mathcal{N}$$

Des transformations de Legendre permettent de remplacer les dépendances de l’énergie interne sur le couple de variables $S - V$ en une dépendance $S - P$, $T - V$ ou P, T . On obtient

11. La pression thermodynamique est la force par unité de surface constituant la variable intensive conjuguée au volume du système. Le produit PdV donne le travail exercé (ou subi) par l’environnement sur le système.

alors les équations reliant les autres potentiels thermodynamiques à U :

$$(2.72) \quad F(T, V) = U(T, V) - TS(T, V) + \mathcal{N}\mu(T, V)$$

$$(2.73) \quad H(S, P) = U(S, P) + PV(S, P) + \mathcal{N}\mu(S, P)$$

$$(2.74) \quad G(T, P) = U(T, P) - TS(T, P) + PV(T, P) + \mathcal{N}\mu(T, P)$$

où F , H et G sont respectivement ce que nous appelons énergie libre d’Helmholtz, l’enthalpie et l’énergie libre de Gibbs. Comme nous pouvons le voir avec les équations précédentes, la thermodynamique se base sur quelques paramètres tels que la température, la pression et le volume, qui sont des paramètres macroscopiques accessibles expérimentalement. Mais la thermodynamique ne permet pas de décrire fidèlement les processus physiques ayant lieu à l’échelle microscopique en se basant uniquement sur des principes mécaniques. L’idée principale de Gibbs lorsqu’il introduisit la physique statistique fut de considérer le comportement statistique des systèmes de molécules.

2.5.2 Mécanique Statistique

a) Notion de micro-états

En physique, un système est constitué d’un ensemble de \mathcal{N} constituants (atomes ou molécules). À chaque instant, le système est dans un état microscopique particulier que l’on appelle micro-état et qui change en fonction de la dynamique du système. En fonction de la précision que nous voulons accorder à la description du système, la description des micro-états peut être caractérisée par sa fonction d’onde (si l’on traite le système en mécanique quantique) ou par l’ensemble des coordonnées et impulsions des constituants (si l’on traite le système en mécanique classique). La description d’un micro-état nécessite la connaissance d’un nombre très grand de variables microscopiques, mais l’utilisation de la statistique permet de décrire macroscopiquement un système à l’aide d’un nombre réduit de variables microscopiques sans avoir besoin de connaître précisément l’ensemble des positions et impulsions du système à chaque instant.

L’ensemble des états accessibles du système, donc l’ensemble de ces micro-états, constitue ce que l’on appelle trajectoire dans l’espace des phases Ω . À chaque instant le système se

trouve dans l'un des micro-états évoqué et le système évolue sur sa trajectoire de l'espace des phases. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, la description d'un système ne nécessite que quelques variables : l'énergie (U^S , F^S , H^S ou G^S), la température T , la pression P , le volume V^S , le potentiel chimique μ_α de chacun des constituants α ... Certaines de ces variables sont imposées par l'environnement de l'expérience. L'expérimentateur peut décider de fixer la température ou bien la pression, ou les 2 en mêmes temps ou encore le potentiel chimique d'une espèce. Ce sont des paramètres externes du système. Le choix des paramètres externes définit l'ensemble statistique dans lequel nous devons raisonner, ceci sera précisé un peu plus loin. Au cours de l'expérience, les variables non fixées vont alors varier afin d'atteindre leurs valeurs d'équilibre qui dépendent des valeurs des variables fixées. En mécanique statistique, le calcul d'une grandeur repose globalement sur la moyenne de celle-ci sur les micro-états du système. Expérimentalement, la mesure de cette même grandeur s'avère être la moyenne de celle-ci sur un intervalle de temps.

La question qui se pose alors est la nature de la relation entre la moyenne temporelle et la moyenne effectuée sur un ensemble de micro-états d'une grandeur physique.

b) Hypothèse d'ergodicité

Le système changeant constamment de micro-état en fonction du temps, il apparaît alors que la mesure expérimentale d'une grandeur thermodynamique Θ est en réalité la moyenne de cette grandeur effectuée sur l'ensemble des micro-états que le système a occupé durant la mesure. Le principe d'ergodicité stipule qu'au sein d'un système thermodynamique en équilibre, la moyenne temporelle d'une grandeur, $\bar{\Theta}$, est équivalente à la moyenne d'ensemble qui correspond à la moyenne de la grandeur thermodynamique effectuée sur un ensemble ξ de configurations microscopiques, de probabilité \mathcal{P}_i , du système :

$$(2.75) \quad \bar{\Theta} = \sum_{i \in \xi} \mathcal{P}_i X_i$$

Ce principe permet de garantir la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques des grandeurs en mécanique statistique. Chaque micro-état a donc une probabilité non nulle d'apparaître. La probabilité d'un micro-état dépend de l'ensemble statistique dans

lequel on doit raisonner et se dérive du théorème de Liouville.

c) Notion d'ensemble statistique

Il existe quatre ensembles statistiques : l'ensemble micro-canonical, l'ensemble canonical, l'ensemble grand-canonical et l'ensemble isotherme-isobare. L'ensemble isotherme-isobare est l'ensemble statistique pour lequel la pression et la température sont fixées. Cet ensemble est particulièrement intéressant pour l'étude des réactions chimiques qui se déroulent en règle générale à température et pression fixes. L'ensemble grand canonical regroupe les systèmes en équilibre thermodynamique avec un réservoir d'énergie et de particules, les quantités de matière et d'énergie sont donc variables. L'ensemble canonical englobe l'ensemble des systèmes en équilibre avec un réservoir d'énergie. Pour un système appartenant à ce dernier ensemble, le nombre de constituants est fixe. Enfin, l'ensemble micro-canonical correspond aux systèmes pour lesquels le nombre de constituants et l'énergie sont fixés

Au cours de ce travail de thèse, le système a été étudié uniquement dans le cadre de l'ensemble canonical. Dans l'ensemble canonical, la probabilité d'un micro-état est donnée par :

$$(2.76) \quad \mathcal{P}_i = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i \in \Omega} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{Q(N, V, T)}$$

où ε_i est l'énergie du micro-état considéré. On peut vérifier que les micro-états ne sont pas équiprobables et que la somme des probabilités des micro-états accessibles vaut 1. La grandeur $Q(N, V, T)$ correspond à la somme sur l'ensemble des micro-états accessibles par le système et est appelé fonction de partition.

Nous avons distingué 2 cas : les cristaux et les molécules. Dans le cas des cristaux, la fonction de partition sera supposée égale à la fonction de partition de l'énergie interne et celle associée à son énergie libre de vibration. Les autres contributions seront négligées. Nous détaillons ci-dessous la fonction de partition des molécules.,

d) La fonction de partition : cas particulier des molécules

La fonction de partition est une notion centrale en physique statistique. Elle définit l'occupation des différents degrés de liberté du système. La fonction de partition est constituée de plusieurs contributions associées aux différents degrés de liberté du système. Pour un gaz de molécules, les degrés de liberté sont de nature translationnelle, vibrationnelle, rotationnelle et électronique. Pour un solide, les degrés de liberté que nous prenons en compte sont les degrés vibrationnels (la manière de calculer les grandeurs thermodynamiques de vibration est détaillée plus tôt dans la section 2.3.3).

Pour un gaz de N molécules diatomiques (ce qui est le cas pour les états de références de l'hydrogène, azote et l'oxygène) la fonction de partition totale, \mathcal{Q} , est donnée par [32] :

$$(2.77) \quad \mathcal{Q}(T, V) = \frac{1}{N!} q^N(T, V) = \frac{1}{N!} (q_{int} q_{tr} q_{vib} q_{rot} q_{el})^N$$

La fonction de partition q de la molécule s'écrit comme le produit de différentes contributions :

(i) q_{int} , la fonction de partition associée à l'énergie interne du système :

$$(2.78) \quad q_{int} = \exp\left(-\frac{U_{int}}{k_B T}\right)$$

(ii) q_{tr} la fonction de partition translationnelle :

$$(2.79) \quad q_{tr} = V \left(\frac{T}{A_{tr}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

en ayant posé $A_{tr} = \hbar^2/(2\pi m k_B)$

(iii) q_{rot} la partition associée aux rotations provient des degrés de liberté associés à un rotor quantique rigide :

$$(2.80) \quad q_{rot} = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}}$$

où Θ_{rot} est une température de rotation, donnée par $\Theta_{rot} = \hbar^2/(2Ik_B)$.

(iv) La partition de vibration q_{vib} correspond aux états de vibration que peut occuper un oscillateur quantique :

$$(2.81) \quad q_{vib} = \prod_{\nu} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)}$$

avec Θ_{vib} la température de vibration : $\Theta_{vib} = \hbar\nu/k_B$.

- (v) La partie électronique correspond aux différents états électroniques que peuvent occuper les électrons de la molécule.

$$(2.82) \quad q_{el} = \sum_J g_J \exp\left(-\frac{\varepsilon_J}{k_B T}\right) \approx g_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}\right) = cste$$

où g_J est la multiplicité de l'état électronique, qui s'obtient à l'aide du nombre quantique du moment angulaire total de l'orbitale électronique J : $g_J = 2J + 1$ et ε_J est l'énergie de l'état quantique associé relativement à l'état fondamental.

Nous pouvons maintenant calculer les grandeurs thermodynamiques.

e) Relations thermodynamiques

L'énergie libre d'un système en mécanique statistique est donnée par :

$$(2.83) \quad F = -k_B T \ln(Q)$$

En combinant les expressions des différentes fonctions de partition, l'énergie libre d'un système de molécule en phase gazeuse s'écrit :

$$(2.84) \quad F = -Nk_B T \left[1 - \frac{\ln(\sqrt{2\pi N})}{N} - \frac{U_{int}}{k_B T} + \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{T}{\Theta_{tr}}\right) + \sum_\nu \ln\left(\frac{e^{-\frac{\Theta_{vib}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{vib}}{T}}}\right) + \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_{rot}}\right) + \ln(q_{el}) \right]$$

Le terme $(1 - \ln(\sqrt{2\pi N})/N)$ provient de l'approximation de Stirling, permettant d'avoir un équivalent d'un nombre factoriel : $N! \approx \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N$.

L'entropie d'un système, son enthalpie et le potentiel chimique sont finalement donnés :

$$(2.85) \quad S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_{V,N}$$

$$(2.86) \quad H = F + TS + PV$$

$$(2.87) \quad \mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{T,V}$$

Nous avons ici tous les ingrédients pour calculer les grandeurs thermodynamiques d'un gaz de molécules, nous renvoyons le lecteur la lecture de l'annexe A.1 pour avoir le détail des paramètres que nous avons utilisés dans cette thèse.

2.5.3 Grandeurs thermodynamiques utilisés dans cette thèse

L'énergie d'un système caractérise ce dernier, et celle-ci diffère pour des états et configurations différentes du système. Plusieurs grandeurs énergétiques et volumiques sont utilisées dans ce travail de thèse afin d'étudier les défauts.

a) Énergie libre de formation

L'énergie libre de Helmholtz de formation $F^f [\mathcal{D}]$ d'un défaut \mathcal{D} constitué de n_α atomes α et de n_V lacunes est définie de la manière suivante :

$$(2.88) \quad F^f [\mathcal{D}] = F_0 [(\mathcal{N}_{Ni} - n_V) Ni + \mathcal{D}] - (\mathcal{N}_{Ni} - n_V) F_{Ni}^{ref} - \sum_\alpha n_\alpha F_\alpha^{ref}$$

$$(2.89) \quad = E^f [\mathcal{D}] - TS^f [\mathcal{D}]$$

où \mathcal{N}_{Ni} est le nombre d'atomes de nickel dans la super-cellule ne contenant aucun défaut, $F_0 [N_{Ni} Ni]$ est l'énergie interne totale d'une super-cellule contenant \mathcal{N}_{Ni} atomes de nickel (ici cfc), F_{Ni}^{ref} est l'énergie d'un atome de nickel au sein de cette structure. F_α est le potentiel chimique de référence pour les espèces α , en fonction de l'espèce, ce potentiel peut être égal à l'énergie d'un atome α pris au sein d'une molécule diatomique (H_2 , N_2 , O_2) ou alors celle d'un atome au sein d'une structure cristalline (pour le carbone sous sa forme diamant). L'annexe A.1 est consacrée à la détermination du potentiel de référence en fonction de plusieurs paramètres de simulation pour les éléments H , N et O .

L'énergie de formation d'un défaut correspond à l'énergie qu'il faut fournir à un système afin de former le défaut \mathcal{D} à partir de la phase de référence de chaque constituant présent dans le système (représenté schématiquement sur la figure 2.12 a)). Dans la convention adoptée ici, une énergie de formation positive signifie qu'il faut fournir de l'énergie au système afin de former le défaut, à l'inverse, une énergie de formation négative signifie que le système a libéré de l'énergie au cours de la formation du défaut.

b) Énergie libre de liaison

Une seconde grandeur énergétique que nous utilisons afin d'étudier les défauts est l'énergie de liaison. L'énergie libre de Helmholtz de liaison $F^b[\mathcal{D}]$ d'un défaut \mathcal{D} constitué de n_α atomes α et de n_V lacunes est alors définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F^b[\mathcal{D}] &= F_0[(\mathcal{N}_{Ni} - n_V)Ni + \mathcal{D}] + \left(n_V + \sum_\alpha n_\alpha\right) F_0[\mathcal{N}_{Ni}Ni] - n_V F_0[(\mathcal{N}_{Ni} - 1)Ni + V] \\ (2.90) \quad &- \sum_\alpha n_\alpha F_0[\mathcal{N}_{Ni}Ni + \alpha] \end{aligned}$$

$$(2.91) \quad = E^b[\mathcal{D}] - TS^b[\mathcal{D}]$$

L'énergie de liaison correspond à l'énergie nécessaire pour lier les différents constituants du défaut depuis les configurations où les constituants sont isolés dans le système (voir la figure 2.12 b)). De la même manière que pour l'énergie de formation, une énergie de liaison positive signifie qu'il faut fournir de l'énergie au système afin de lier les constituants alors qu'une énergie de liaison négative signifie que les constituants vont se lier spontanément s'ils sont en présence les uns avec les autres.

c) Énergie libre de ségrégation

Enfin, nous terminerons par la dernière grandeur énergétique que nous avons utilisée : l'énergie de ségrégation. Elle apporte une information différente à celle fournie par l'énergie de liaison à partir des amas constitués d'au moins 3 constituants¹². L'énergie libre de Helmholtz de ségrégation d'un défaut $F^{seg}[\mathcal{D}]$ d'un défaut \mathcal{D} constitué de n_α atomes α et de n_V lacunes est définie de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F^{seg}[\mathcal{D}] &= F_0[(\mathcal{N}_{Ni} - n_V)Ni + \mathcal{D}] + F_0[\mathcal{N}_{Ni}Ni] - F_0[(\mathcal{N}_{Ni} - n_V + \delta_{\alpha/V,V})Ni + \mathcal{D}^{(-1)}] \\ (2.92) \quad &- F_0[(\mathcal{N}_{Ni} - \delta_{\alpha/V,V})Ni + \alpha/V] \end{aligned}$$

$$(2.93) \quad = E^{seg}[\mathcal{D}] - TS^{seg}[\mathcal{D}]$$

où $\mathcal{D}^{(-1)}$ est un amas contenant un constituant de moins que l'amas \mathcal{D} (une lacune ou un atome α) et avec lequel il est possible de construire la configuration par l'ajout du constituant.

12. Pour les amas à 2 constituants, l'énergie de liaison et l'énergie de ségrégation sont strictement identiques selon les définitions données ici.

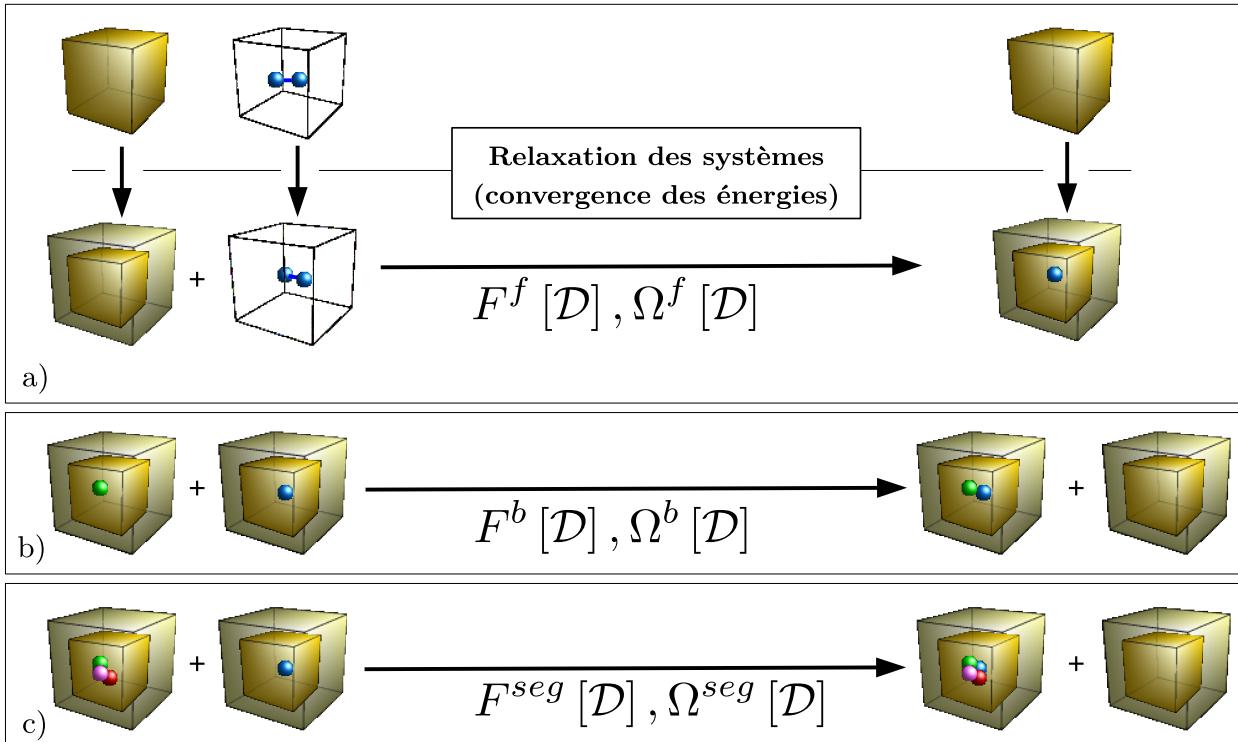


FIGURE 2.12 – Représentation schématique des opérations permettant le calcul de l'énergie libre d'Helmoltz et du volume de formation (**a**)) de liaison (**b**)) et de ségrégation (**c**)).

$\delta_{\alpha/V,V}$ est le symbole de Kronecker tel que si le constituant à ajouter à $\mathcal{D}^{(-1)}$ pour former \mathcal{D} est une lacune alors $\delta_{\alpha/V,V} = \delta_{V,V} = 1$, sinon $\delta_{\alpha,V} = 0$. Soulignons que cela implique qu'il est possible de déterminer plusieurs énergies de ségrégation pour passer de l'amas $\mathcal{D}^{(-1)}$ à l'amas \mathcal{D} . Néanmoins, il n'est pas toujours pertinent de calculer l'ensemble de ces énergies de ségrégation. L'énergie de ségrégation la plus pertinente est celle calculée entre la configuration de l'amas $\mathcal{D}^{(-1)}$ énergétiquement la plus favorable à la configuration accessible de l'amas \mathcal{D} également la plus favorable (représenté schématiquement sur la figure 2.12 **c**)). Cette dernière permet de déterminer si la ségrégation d'un constituant supplémentaire est énergétiquement plus favorable que le fait d'avoir le défaut $\mathcal{D}^{(-1)}$ et le constituant α séparé.

d) Grandeur volumiques

Une seconde grandeur caractéristique d'un défaut est son volume, Ω . De la même manière que pour les énergies libres précédemment présentées, il est possible de déterminer des grandeurs associées à la modification de volume lors de la formation des défauts.

a) Volume de formation La formation d'un défaut \mathcal{D} s'accompagne d'une variation de volume du système. Cette variation de volume, que nous appelons volume de formation $\Omega^f[\mathcal{D}]$ s'exprime de la manière suivante :

$$(2.94) \quad \Omega^f[\mathcal{D}] = \Omega_0[(\mathcal{N}_{Ni} - n_V)Ni + \mathcal{D}] - (\mathcal{N}_{Ni} - n_V)\Omega_{Ni}^{ref} - \sum_{\alpha} n_{\alpha}\Omega_{\alpha}^{ref}$$

où Ω_0 correspond au volume du système considéré. Ω_{Ni}^{ref} et Ω_{α}^{ref} sont les volumes de référence pour un atome de nickel au sein d'une structure cubique à faces centrées sans défaut et pour le constituant α au sein de son état de référence. Concernant le cas où l'état de référence de α est une molécule, le volume de référence est alors considéré comme nul. Concernant le carbone, bien que son état de référence ne soit pas une molécule nous prenons un volume de référence nul afin de comparer les valeurs de volume de formation des amas contenant du carbone avec ceux n'en contenant pas.

β) Volume de liaison La liaison des défauts en amas peut entraîner une variation d'énergie, c'est la raison pour laquelle nous avons introduit l'énergie de liaison dans la section précédente. Mais cette variation d'énergie liée à cette liaison peut également s'accompagner d'une variation de volume du système. En effet, la variation de volume au cours de la formation d'un défaut est liée à l'interaction des électrons du défaut avec les électrons des atomes de la matrice cristalline situés au voisinage. En se liant, les défauts peuvent interagir entre eux et cette interaction peut entraîner une modification des interactions avec les atomes de nickel environnants se traduisant alors par une variation de volume. Cette variation de volume est appelée volume

de liaison $\Omega^b[\mathcal{D}]$:

$$(2.95) \quad \begin{aligned} \Omega^b[\mathcal{D}] &= \Omega_0 [(\mathcal{N}_{Ni} - n_V)Ni + \mathcal{D}] + \left(n_V + \sum_{\alpha} n_{\alpha} \right) \Omega_0 [\mathcal{N}_{Ni}Ni] - n_V \Omega_0 [(\mathcal{N}_{Ni} - 1) Ni + V] \\ &\quad - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \Omega_0 [\mathcal{N}_{Ni}Ni + \alpha] \end{aligned}$$

γ) **Volume de ségrégation** En ce qui concerne le volume de ségrégation, celui-ci correspond à la variation de volume découlant de la ségrégation du constituant manquant sur l'amas $\mathcal{D}^{(-1)}$ de sorte à former l'amas \mathcal{D} et est défini par :

$$(2.96) \quad \Omega^{seg}[\mathcal{D}] = \Omega_0 [(\mathcal{N}_{Ni} - n_V)Ni + \mathcal{D}] + \Omega_0 [\mathcal{N}_{Ni}Ni] - \Omega_0 [(\mathcal{N}_{Ni} - n_V + \delta_{\alpha/V,V})Ni + \mathcal{D}^{(-1)}]$$

δ) **Volume de Voronoï** Le volume de Voronoï \mathcal{V}_{vor} est une grandeur volumique qui découle de la notion de diagramme de Voronoï consistant à partitionner l'espace en régions délimitées, appelées cellules de Voronoï, par un ensemble de plan. Ce partitionnement de l'espace en région de Voronoï s'appuie sur un ensemble de point de l'espace appelés des *racines*, de ces

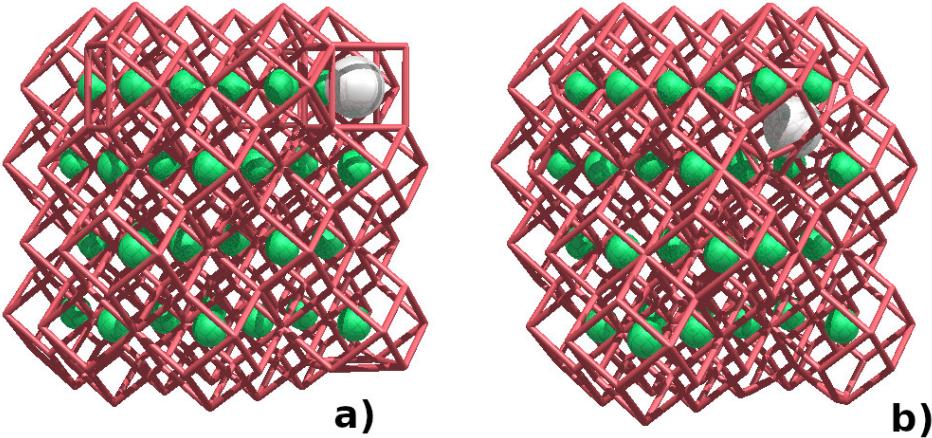


FIGURE 2.13 – Représentation schématique d'un partitionnement à l'aide de volume de Voronoï, obtenu avec le code voro++[33] : dans le cas d'un réseau de 32 atomes de nickel avec un atome en site octaédrique (a) ou tétraédrique (b).

points sont construits des objets 3D, comme représentés sur la figure 2.13, dont on peut calculer le volume, le volume de Voronoï \mathcal{V}_{vor} .

Dans le cas des cristaux, les racines permettant la partition en cellules deviennent la position des atomes du système. La représentation du volume de Voronoï d'un site octaédrique, tétraédrique et d'un site substitutionnel d'une structure cubique à faces centrées sont représentés sur la figure 2.13.

Le volume de Voronoï d'un atome correspond au volume propre associé à l'atome, d'un point de vue géométrique. Le volume associé à une espèce atomique placée dans un site d'insertion s et isolée est fonction de sa nature chimique. La simple valeur de ce volume ne nous permet pas de savoir si cet atome a entraîné une contraction ou une diminution locale du volume. Pour connaître cette information, nous définissons la variation volumique du volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{vor}[\mathcal{D}]$:

$$(2.97) \quad \delta\mathcal{V}_{vor}[\mathcal{D}] = \mathcal{V}_{vor}^s[\mathcal{D}] - \mathcal{V}_{vor}^{s(0)}$$

avec $\mathcal{V}_{vor}^{s(0)}$ le volume de Voronoï du site s inoccupé.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les principaux outils et concepts qui ont été utilisés au cours de cette thèse, nous verrons plus loin que certains d'entre eux seront déclinés différemment pour correspondre aux cas que nous étudierons. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse.

Deuxième partie

Étude des défauts simples et des intersticiels



Chapitre 3

Nickel et défauts ponctuels

Sommaire

3.1	Le nickel pur	60
3.1.1	Introduction	60
3.1.2	Diagramme de phase :	60
3.1.3	Structure cristalline	61
3.1.4	Magnétisme	64
3.1.5	Propriétés élastiques	65
3.1.6	Propriétés électroniques	66
3.1.7	Propriétés vibratoires	67
3.2	Les défauts ponctuels	71
3.2.1	Introduction	71
3.2.2	Revue bibliographique	72
3.2.3	Résultats sur la mono-lacune	77
3.2.4	Cas des bi-lacunes	82
3.3	Conclusion	91

Ce chapitre est dédié à la présentation des caractéristiques et propriétés du nickel pur, et des lacunes. Nous revenons sur ses caractéristiques géométriques, ses propriétés électroniques, magnétiques, élastiques ou encore vibrationnelles. Nous comparons les grandeurs physiques mesurées expérimentalement aux données obtenues au cours de ce travail de thèse, déterminées par DFT au moyen des critères de convergence présentés dans le chapitre précédent. Nous constaterons que les principales propriétés de ce métal sont reproduites avec une relativement bonne précision, ce qui permettra d'avoir une confiance raisonnable de notre approche par la suite de ce travail. Dans la seconde partie, nous discuterons des lacunes. Nous présenterons les résultats sur les mono-lacunes et les bilacunes. Les données présentées dans cette partie nous serviront par la suite, lorsque nous discuterons de la formation des amas avec les interstitiels. Nous comparerons des données de la littérature et discuterons de la solubilité et de la diffusion des lacunes.

3.1 Le nickel pur

3.1.1 Introduction

Comme nous l'avons déjà indiqué en introduction, le nickel et ses alliages sont très largement utilisés dans de nombreux domaines tels que l'industrie de l'énergie, aéronautique ou l'industrie chimique. Ce sont les propriétés intrinsèques du métal de base qui sont à l'origine de ces utilisations diverses.

3.1.2 Diagramme de phase :

Nous commencerons par présenter brièvement le diagramme de phase du nickel pur. Contrairement à de nombreux systèmes métalliques, le diagramme de phase température-pression (T-p) du nickel est très simple. Une seule phase cristalline a été observée à basse pression : la structure compacte cubique à faces centrées, cfc. Young [34] établit un diagramme de phase représenté sur la figure 3.1 de gauche.

Dans les conditions expérimentales considérées, le nickel ne présente pas de changement

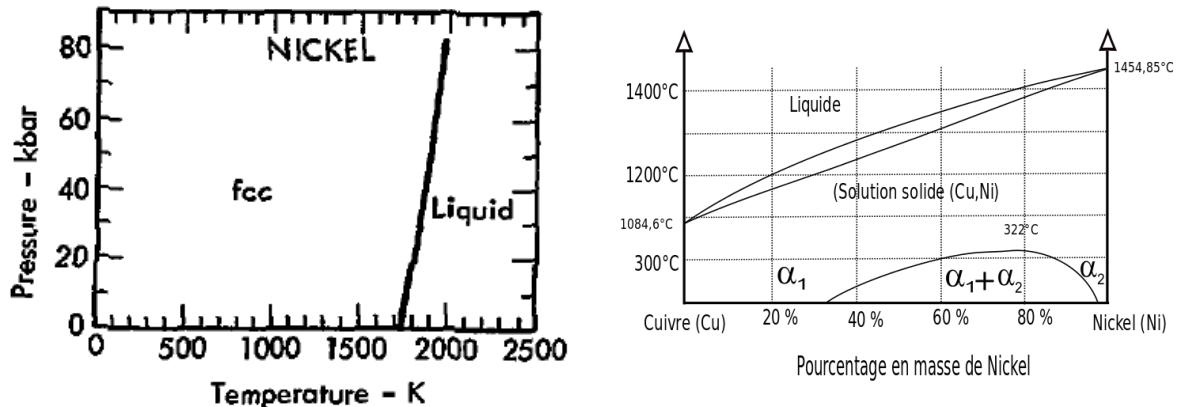


FIGURE 3.1 – À gauche le diagramme de phase température-pression du nickel [34] et à droite le diagramme de phase Cu-Ni.[35].

de phase structure et reste cfc jusqu'à son point de fusion qui est mesuré à 1728K (1455°C), comme on peut le voir plus en détail sur le diagramme de phase binaire Ni-Cu, représenté sur la figure 3.1 de droite. La partie du diagramme qui nous intéresse se résume à la partie basse pression et basse température, c'est-à-dire en dessous du point de fusion. À température ambiante, le nickel est ferromagnétique (voir section 3.1.4). On observe néanmoins un changement de phase magnétique, transition magnétique ferromagnétique/paramagnétique, avec une température de Curie de $T_c=627\text{K}$ (354°C).

3.1.3 Structure cristalline

Le nickel cristallise dans une structure de type cubique à faces centrées, cfc. La structure cfc simple appartient au groupe d'espace 225, ou $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, où l'atome de nickel se trouve en position de Wyckoff $4a$, c'est-à-dire en $(0, 0, 0)$. La maille primitive des cfc est de type trigonale (voir la figure 3.2.1), dans laquelle il n'y a qu'un seul atome de Ni par cellule. Usuellement, nous utiliserons la maille de Bravais cubique à faces centrées cubique, comme représenté sur la figure 3.2.2, où nous retrouvons un nœud au centre de chaque face de la maille cubique en plus de ceux situés aux sommets. Le principal avantage de la représentation de Bravais réside dans la facilité de visualiser la position des atomes que nous y insérerons et de visualiser

facilement les mécanismes de diffusion.

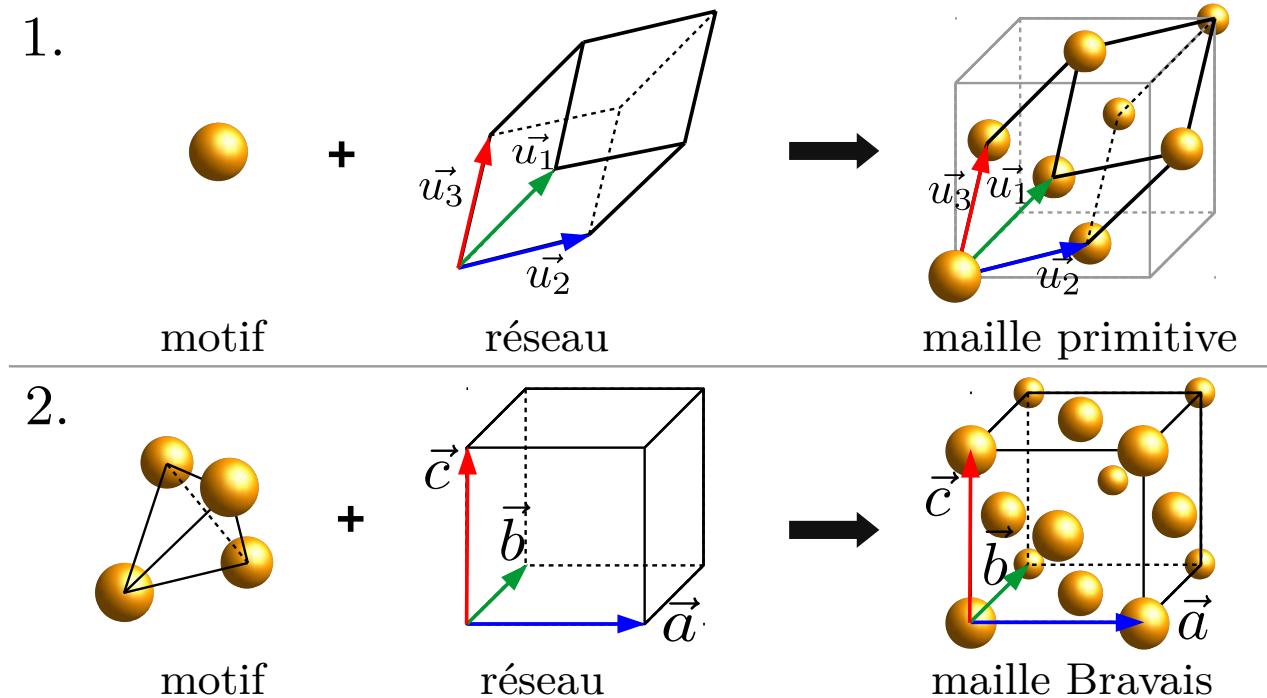


FIGURE 3.2 – Motif et réseau de la maille primitive du nickel (en haut), et motif et réseau de la maille de Bravais (cubique) du nickel (en bas). Les vecteurs (u_i) et (a, b, c) sont les vecteurs définissant la maille.

Nous pouvons maintenant déterminer les propriétés fondamentales du Ni-cfc. L'énergie de cohésion (E_{coh}) et l'énergie de formation (E_f) du cristal, qui correspondent respectivement à l'énergie pour fabriquer un cristal à partir de ses composants élémentaires (atome isolé) ou à partir des phases de références des différents constituants. Elles sont définies d'une part pour l'énergie de cohésion par :

$$(3.1) \quad E_{coh} = E_o[\text{system}] - E_o[\text{atome}]$$

où $E_o[\text{system}]$ et $E_o[\text{atome}]$ sont respectivement les énergies DFT du cristal (en eV/atome par exemple) et de l'atome isolé, et d'autre part pour l'énergie de formation par :

$$(3.2) \quad E_f = E_o[\text{system}] - E_o[\text{ref}]$$

avec E_o [ref] l'énergie de la phase de référence. Les énergies DFT sont déterminées au volume (paramètres de maille) minimisant l'énergie du système (après avoir optimisé les forces interatomiques). Ici, la phase cfc étant la phase de référence du nickel, seule la première grandeur est utile. Nous avons donc calculé E_{coh} et reporté sa valeur dans le tableau 3.1. La valeur calculée (5.14 eV/atome) est en bon accord avec la valeur expérimentale (4.44 eV/atome[36]). La différence entre la valeur DFT et expérimentale peut s'expliquer par la mauvaise valeur de l'énergie de l'atome de nickel isolé. En effet, la DFT ne permet pas de décrire correctement la configuration électronique de l'état fondamentale de l'atome de Ni qui est $4s^23d^8$ pour lequel 3 états propres sont associés ayant comme moment angulaire total $J=2; 3; 4$. La mauvaise description de l'état électronique du nickel entraîne une sur-estimation de l'énergie de cohésion. Ce problème peut être partiellement corrigé en tenant compte de la vraie configuration de l'atome de Ni, comme expliqué dans le travail de Megchiche *et al.* [37].

TABLE 3.1 – Paramètre de maille (a_o , en Å), énergie de cohésion (E_{coh} , en eV/atome) et moment magnétique (μ_B en magnéton de Bohr par atome) expérimental et théorique du nickel cfc. Les valeurs théoriques sont calculées avec et sans magnétisme. Les valeurs expérimentales ont été mesurées à température ambiante.

		Exp. [36]	Théo. [mag]	Théo. [non mag]
a_o	[Å]	3.52	3.525	3.519
E_{coh}	[eV/atome]	4.44	5.14	5.09
μ_B	[μ_B /atome]	0.62	0.62	0.00

La seconde grandeur, qui est directement accessible, est le paramètre de maille ($a_o = 3.52$ Å) qui est, là aussi, reproduit avec une grande précision, < 0.5% à 0K.

Sur la figure 3.3, nous avons représenté l'évolution de l'énergie du système en fonction du paramètre de maille a . La valeur de a_o qui minimise l'énergie correspond à la valeur d'équilibre. Nous constatons que la pression est nulle à la valeur de a qui minimise E . En outre on notera que l'énergie de la phase magnétique est plus basse que l'énergie calculée sans magnétisme, ce qui indique que la phase à 0K est magnétique, ce qui est aussi en accord avec l'expérience. De

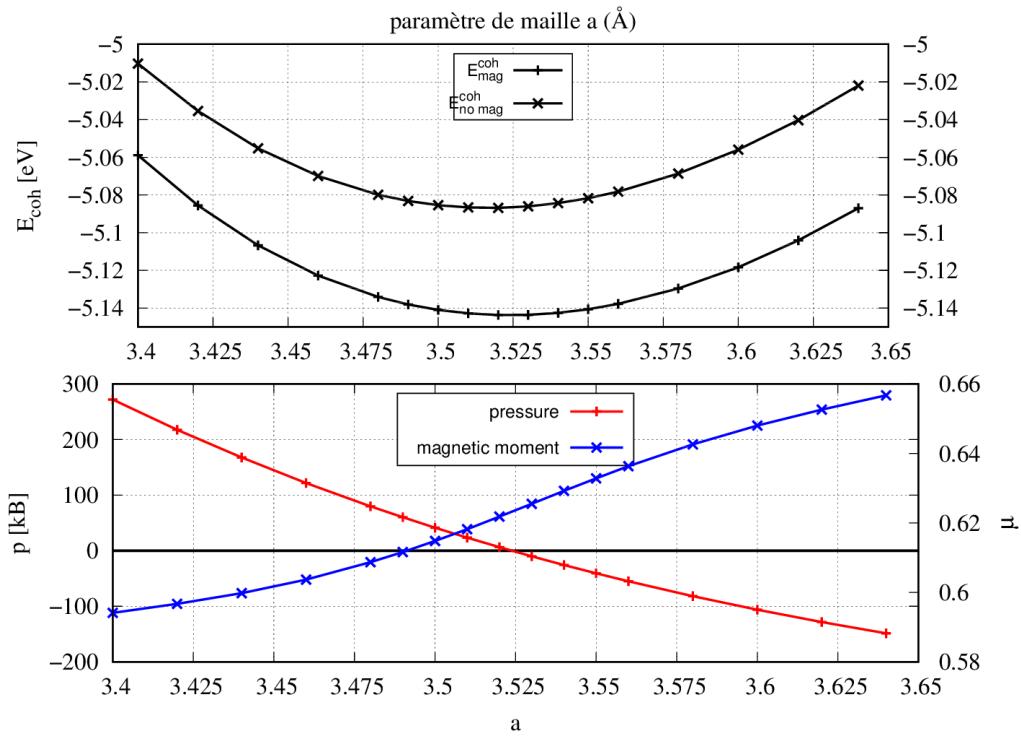


FIGURE 3.3 – Évolution de l'énergie de la maille primitive en fonction du paramètre de maille avec et sans magnétisme. Nous avons aussi reporté l'évolution de la pression sur la boîte de simulation et du moment magnétique.

dans cette courbe, il est aussi possible de déterminer le coefficient de compression B_o en ajustant cette courbe par exemple à l'aide une loi de type Murnaghan [38] (voir section 3.1.5).

3.1.4 Magnétisme

Au cours de ce travail de thèse, le caractère magnétique du nickel a toujours été pris en compte. Expérimentalement, le nickel cristallin est en effet ferromagnétique jusqu'à une température de 627K (354°C). Les calculs DFT permettent de retrouver que la phase la plus stable est la phase magnétique, ce qui peut être observé à partir des valeurs de l'énergie de formation reportées dans le tableau 3.1 et sur la figure 3.3. L'énergie de la phase sans magnétisme est en effet toujours plus haute en énergie que celle avec magnétisme.

Concernant la valeur du moment magnétique, la valeur calculée est d'environ 0.62 Magné-

tons de Bohr par atome, valeur qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale. Dans la suite, nous supposerons que même au-delà de la température de Curie, le nickel sera magnétique. Il semble en effet qu’au-dessus de cette température de Curie, les atomes possèdent un moment magnétique non nul, mais que la phase soit globalement non magnétique (voir la discussion de Megchiche [37]). Une correction magnétique lors de l’étude à comparaison des simulations avec les données à hautes températures pourrait être appliquée, mais elle sera supposée négligeable en première approximation.

3.1.5 Propriétés élastiques

Comme nous l’avons expliqué en introduction, le nickel est utilisé pour ses propriétés mécaniques et élastiques. L’objet de cette thèse n’est pas de les présenter en détail, mais il peut être utile de rappeler quelques-unes des caractéristiques accessibles par calculs : les constantes élastiques (ici au nombre de 3 valeurs indépendantes pour les systèmes cubiques, c’est-à-dire C_{11} , C_{12} , C_{44}) à partir desquelles on peut aisément remonter au module d’Young (E), au module de compressibilité (B) et au coefficient de Poisson (ν). Nous avons rapporté dans le tableau 3.2 les valeurs calculées et les valeurs expérimentales. Nous pouvons constater

TABLE 3.2 – Constantes élastiques (C_{ij}), coefficient de compressibilité (B), module d’Young (E) et coefficient de Poisson (ν) du nickel : comparaison théorie/expérience [36].

B [GPa]	ν	K	E
198/198	0.30/0.31	4.6	242/220
C_{11}	C_{44}	C_{12}	C'
274/250	131/130	150/160	57/50

que la DFT est aussi capable de capturer les propriétés mécaniques du solide.

3.1.6 Propriétés électroniques

Nous allons maintenant résumer rapidement les propriétés électroniques du nickel. Cela comprend l'analyse de sa structure de bande et de sa densité d'états. Nous avons tracé la structure de bande électronique le long des principales directions cristallographiques de la première zone de Brillouin sur la figure 3.4. On retrouve que le nickel est un métal magnétique : le niveau de Fermi est rempli avec une densité d'états non nulle. Sur les figures 3.4, on remarque que les bandes électronique *up* et le bandes *down* ne coïncident pas, et après remplissage des niveaux électroniques, on obtient donc un moment magnétique global non nul.

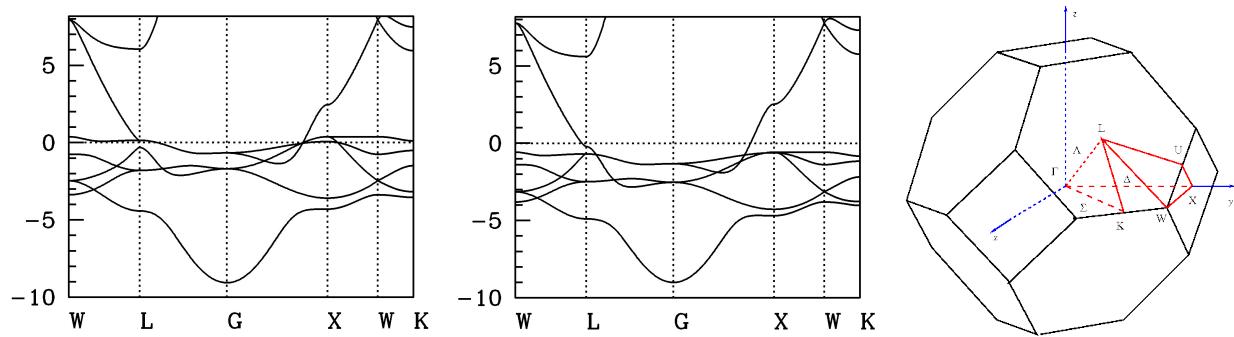


FIGURE 3.4 – À gauche, nous avons représenté de la structure de bande électronique du nickel (up et down). À droite, nous avons représenté la première zone de Brillouin des cfc avec les principales directions cristallographiques.

Nous avons ensuite représenté les densités d'états électroniques sur la figure 3.5, densités d'états associées aux structures de bande présentées ci-dessus. Nous avons aussi représenté les densités d'états projetées sur des orbitales de type *s*, *p* et *d* afin d'identifier la nature des orbitales. Le niveau de Fermi a été placé à l'énergie 0 eV. On constate que ce sont les orbitales *d* qui participent principalement à la liaison et à la conduction électrique. Nous retrouvons là encore la nature magnétique du nickel avec la présence d'une forte densité d'états au niveau de Fermi des états *up*.

Pour terminer, nous avons tracé sur la figure 3.6 la répartition des charges en représentant la densité électronique. On constatera que les électrons sont localisés autour des atomes de Ni.

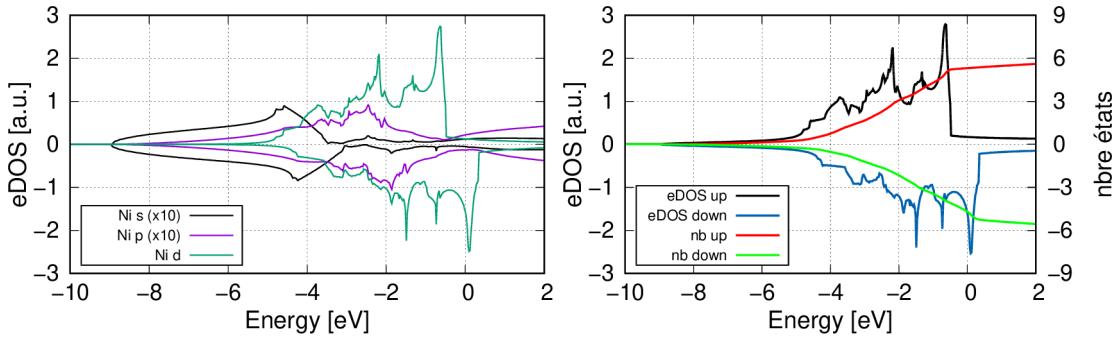


FIGURE 3.5 – Représentation de la densité d'états du nickel. À droite nous avons représenté la densité totale par spin (up et down) et à gauche les densités projetées sur les différentes types d'orbitales (*s*, *p* et *d*).

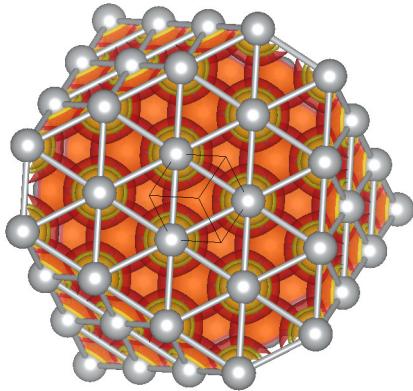


FIGURE 3.6 – Densité de charges du nickel, vue selon l'axe [111].

3.1.7 Propriétés vibratoires

Nous terminerons par les propriétés vibrationnelles du cristal. Pour cela nous avons déterminé les constantes de force inter-atomique (IFC) du Ni-cfc. Pour les calculer, nous avons utilisé l'approche des déplacements finis en utilisant le code développé par Atsushi Togo [39] qui utilise les résultats du code VASP. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que dans le cas de structures hautement symétriques (comme dans le cas du Ni-cfc), un nombre limité de calcul de force (ici 1 seul) est nécessaire pour reconstruire la matrice des constantes de forces inter-atomiques, avec une excellente précision (voir section 2.3).

a) Structure de vibration

Sur la figure 3.7, nous avons représenté le résultat final du calcul de la structure de bande de phonon et de sa densité d'états. Nous avons aussi reporté le même résultat obtenu en DFTP (théorie perturbative de la DFT) par D. Connétable et sa comparaison avec les données expérimentales. Si on compare le calcul précis obtenu en DFTP et les données expérimentales, on

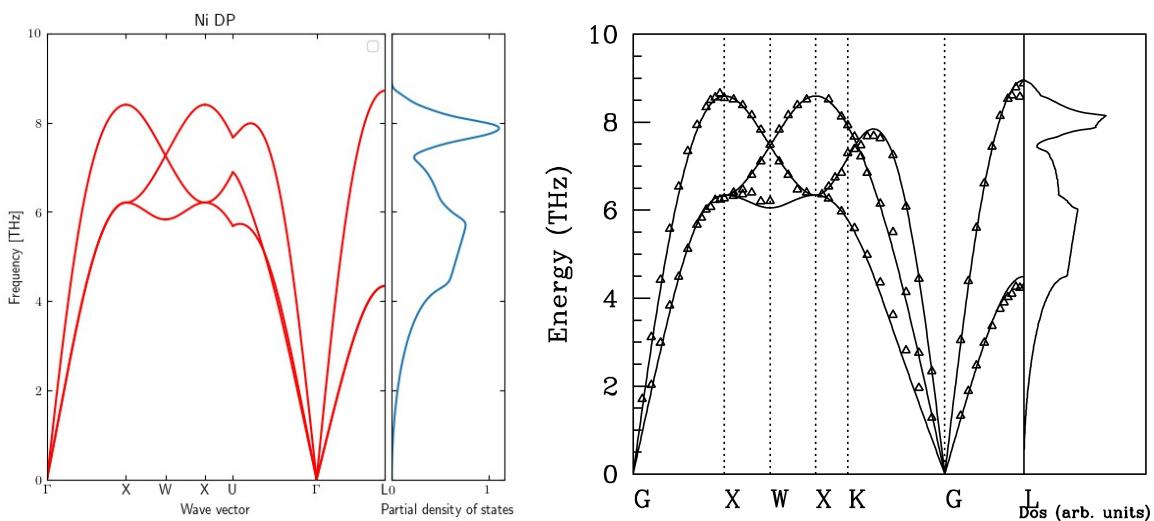


FIGURE 3.7 – Représentation de la structure de bande des modes de vibration du nickel et de sa densité d'états : à droite un calcul effectué par déplacements finis sur une boîte de simulation de $2 \times 2 \times 2$, à gauche en DFTP sur une maille primitive (D. Connétable, non publié). Les triangles sont les données expérimentales [40].

constate que la théorie permet de reproduire avec une excellente précision les fréquences du réseau. Si on compare maintenant les 2 approches (DFTP et déplacements finis) on remarquera une petite différence dans certaines branches de vibration au bord de la première zone de Brillouin. Cette (petite) anomalie ne conduit qu'à un faible d'impact sur les propriétés thermodynamiques et semble disparaître lorsque nous étudions des boîtes de simulations plus grandes. Par contre la densité d'états est très fortement similaire. Les propriétés thermodynamiques qui sont des moyennes sont donc très fortement similaires.

b) Propriétés thermodynamiques

À partir de l'IFC d'un système, il nous est possible de remonter à de nombreuses propriétés du réseau, comme l'enthalpie de vibration du réseau, l'amplitude des vibrations des atomes du système (déplacement moyen) en fonction de la température, les chaleurs capacitives, etc. Sur la figure 3.8, nous avons l'exemple de l'évolution de l'enthalpie de vibration du nickel pur en fonction de la température (calcul réalisé sur une super-maille $2 \times 2 \times 2$, c'est-à-dire 32 atomes) pour 2 grilles de points \mathbf{k} : $6 \times 6 \times 6$ et $10 \times 10 \times 10$, et un même échantillonnage de points \mathbf{q} : 10^3 dans l'espace réciproque associé aux phonons.

Les 2 courbes se superposent, attestant que F^{vib} du nickel pur est convergé pour les valeurs de paramètres de convergences utilisées. Ce résultat nous a permis de choisir la grille électronique utilisée pour le calcul des IFC.

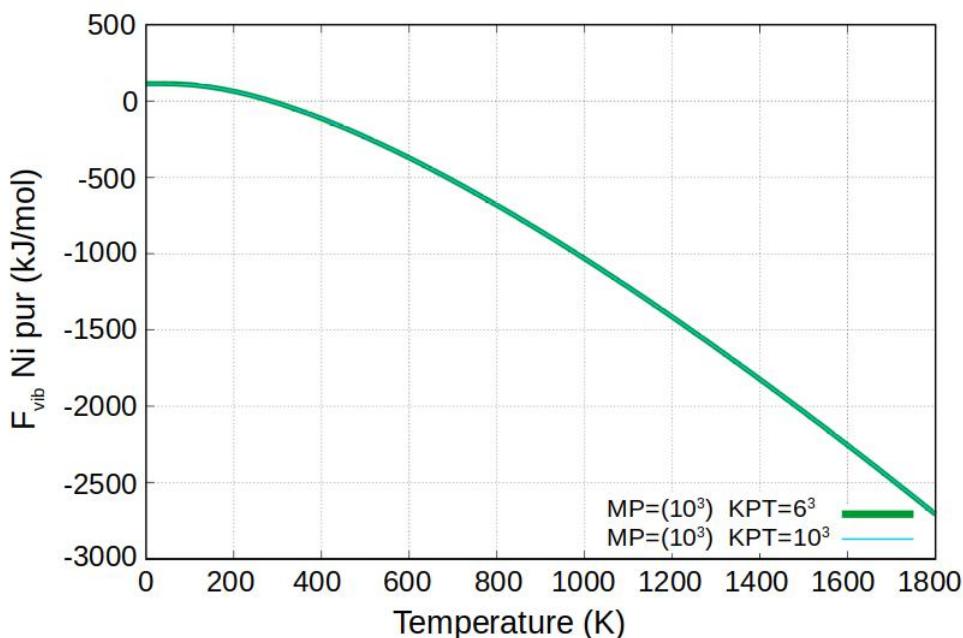


FIGURE 3.8 – Évolution de l'enthalpie de vibration du nickel pur en fonction de T, calculs réalisés avec différents critères de convergence (nombre de points \mathbf{k}).

c) Coefficient de dilatation thermiques

Nous terminerons par la présentation du coefficient d'expansion thermique du nickel. Lu *et al.* [41] a résumé l'évolution de différents grandeurs géométriques du nickel (expansion thermique et volume molaire) en fonction de la température, voir figure 3.9. On constate que,

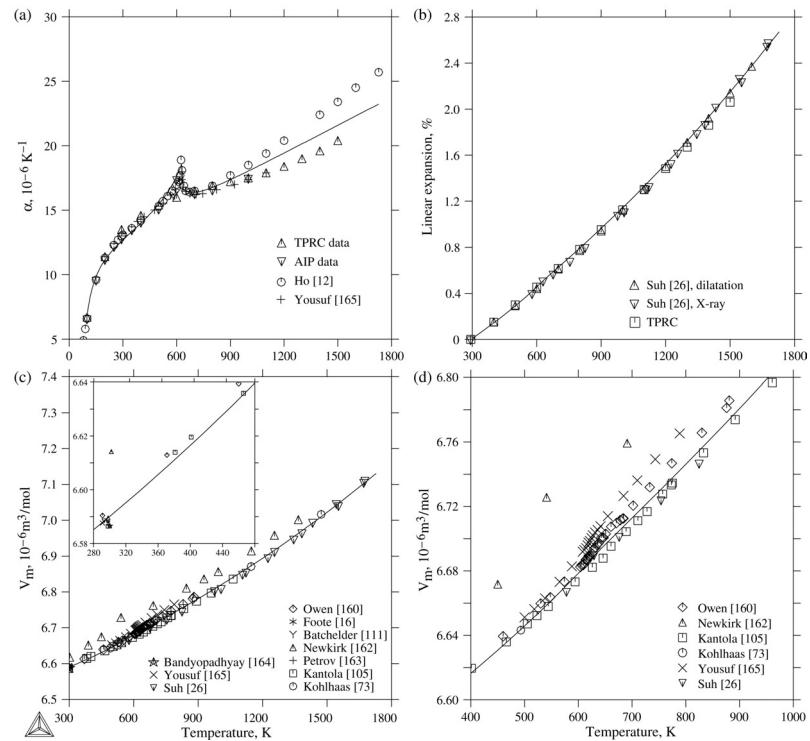


FIGURE 3.9 – Représentation l'expansion thermique du paramètre de maille et du volume molaire du nickel : comparaison théorie/expérience [41].

comme quasiment tous les cristaux, le nickel se dilate avec T . Afin de prendre en compte ce changement du paramètre de maille avec la température, nous serons amenés à utiliser une expression approchée de l'évolution du paramètre de maille du réseau, $a(T)$, expression qui a été proposée par Wimmer *et al.* [42] :

$$(3.3) \quad a[T] = a_o + 2.774 \cdot 10^{-5}T + 2.282 \cdot 10^{-8}T^2 - 5.243 \cdot 10^{-12}T^3 + 3.629 \cdot 10^{-16}T^4$$

où a_o (en \AA) est le paramètre de maille (DFT ou expérimentale) à 0 K de la maille primitive et T en K. Au moyen de cette expression, nous verrons comment nous avons évalué, au

premier ordre, l'effet de la température sur la solubilité et la diffusion des intersticiels en faisant l'hypothèse que l'insertion ne modifiait pas (peu) le coefficient d'expansion thermique du réseau. Cette hypothèse nous semble raisonnable dans la mesure où l'insertion d'un atome ou la présence d'une lacune n'entraîne pas une déformation du volume du réseau étendue et que les concentrations des différents atomes en insertion (H, C, N et O) et celle de lacune sont faibles. Ainsi l'effet des éléments en sites intersticiels et des lacunes ont une faible contribution.

3.2 Les défauts ponctuels

3.2.1 Introduction

Depuis le début de ce chapitre, nous avons présenté les principales propriétés fondamentales d'un réseau cristallin de nickel idéalisé, parfait sans défaut. Or la notion de système cristallin idéal est une notion purement théorique, abstraite. En effet, dans le cas des métaux, des oxydes ou des semi-conducteurs on observe toujours des défauts de structures. Ces défauts sont de nature et de types différents. On peut faire une liste exhaustive de ces défauts, on trouve ainsi :

- i) les impuretés¹, les atomes auto-intersticiels (atomes initialement du réseau occupant des sites intersticiels) et les lacunes. Ces type de défauts sont qualifiés de ponctuels ;
- ii) les dislocations, qui sont des défauts linéaires ;
- iii) les joints de grains, les macles, les fautes d'empilement ou encore les surfaces libres, qui sont des défauts de type surfacique ;
- iv) et enfin les défauts de type volumique, qui incluent les cavités ou encore les précipités.

Chacun de ces défauts participe directement ou indirectement à la modification des propriétés globales du matériau. Ils sont “naturellement” présents dans le système ou bien créés lors des procédés de fabrication du matériau, de sa mise en forme ou encore au cours du service des pièces constituées de ce matériau. Au cours de ce travail de thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'à un seul type de défauts de structure : les lacunes.

1. Le terme d'impureté désigne un élément chimique non souhaité au sein du système considéré.

3.2.2 Revue bibliographique

a) Introduction

Une lacune correspond à l'absence d'un atome sur un site du réseau cristallin. De ce fait, les lacunes sont ce que l'on appelle des défauts de type *structurel*, au même titre que les dislocations, les joints de grains ou encore les surfaces. Il y a principalement deux origines à la présence des lacunes dans un métal. La première est d'origine thermodynamique, c'est-à-dire que le coût énergétique associé à la formation d'une lacune est compensé par l'entropie de configuration générée par la formation de la lacune et permet ainsi d'en diminuer son énergie libre. Ces lacunes sont plus communément appelées *lacunes thermiques*. Dans le second type, on retrouve les lacunes “hors-équilibres”. Celles-ci sont générées, par exemple, lors d'une sollicitation extérieure, telle qu'une sollicitation chimique (par la présence de gradients de potentiels) ou encore mécanique, lors de phénomène de déformation plastique intense.

La présence des lacunes a un impact sur les propriétés physiques du matériau : il a été observé par exemple une modification des propriétés mécaniques, thermiques [43], électriques [43], du transport de matière [44, 45], etc. Remarquons également que certains procédés industriels exploitent les propriétés des lacunes tels que le recuit et le durcissement de surface (par sablage, grenaillage ou galetage). Il apparaît alors que la détermination des propriétés thermodynamiques et cinétiques de ces défauts est donc importante pour comprendre l'influence de celles-ci sur les propriétés physiques du système métallique.

b) Données expérimentales

Plusieurs méthodes permettent d'évaluer l'énergie de formation de la lacune. Dans le cas du nickel, différentes techniques expérimentales ont été utilisées : la spectroscopie d'annihilation de positron ou PAS (“Positron annihilation Spectroscopy”) [46, 47], la PAC (“Peak angular spectroscopy”) [48, 45, 49, 50, 51], mesures électriques [52, 53] ou au moyen de trempes [54]. Ces différentes approches ont permis de déduire l'énergie libre de formation de la lacune essentiellement au voisinage du point de fusion du nickel. La spectroscopie d'annihilation de positron est principalement utilisée pour déterminer l'énergie de formation des mono-lacunes

et l'énergie de liaison des bi-lacunes par le biais d'un modèle de piégeage des positrons [55]. L'énergie libre de formation de la lacune permet de calculer sa concentration d'équilibre en fonction de la température.

Par exemple, Wycisk *et al.* [54] ont utilisé des expériences de trempes et de mesure de résistance électrique pour calculer l'énergie de formation des lacunes ainsi que l'énergie de migration.² La valeur de l'énergie de migration, E_{1v}^m de la lacune a ainsi été estimée entre 1.21 et 1.32 eV.

La technique de mesure de profil en profondeur permet, quant-à elle, d'obtenir l'activité du traceur en fonction de la profondeur et ainsi de déterminer un coefficient de diffusion effectif en fonction de la température et d'en déduire l'énergie d'activation Q ainsi que le pré-facteur D_o du coefficient de diffusion. Or l'énergie d'activation, Q_{1v} , est reliée, dans le cas de la mono-lacune, à l'énergie de migration, E_{1v}^m , et l'énergie de formation, H_{1v}^f , par la relation suivante :

$$(3.4) \quad Q_{1v} = H_{1v}^f + E_{1v}^m$$

L'inconvénient des la technique du profil réside dans la nécessité de décorrérer les deux grandeurs (migration, formation) et donc de déterminer l'énergie de formation (l'énergie de formation et de liaison) d'une lacune (bi-lacunes) par une autre méthode. Pour La méthode de mesure du profil possède 2 inconvénients pouvant entraîner une mauvaise estimation de la L'inconvénient de la technique de mesure de résistivité électrique ou du mesure du profil est qu'ils ne permettent pas de décorrérer A VOIR EN FAITE

La quantité de mono-lacunes présente dans le métal se calcule à partir de l'énergie de formation, H_{1v}^f au moyen de l'équation suivante :

$$(3.5) \quad C_{1v} = \exp \left[\frac{S_{1v}^f}{k_B} \right] \exp \left[-\frac{H_{1v}^f}{k_B T} \right]$$

où S_{1v}^f est l'entropie de formation de la lacune.

Dans le tableau 3.3, nous avons résumé quelques-unes des valeurs d'énergie de formation H_{1v}^f , le volume de formation Ω_{1v}^f et l'entropie de formation d'une lacune de la littérature. On

2. Il s'avère que la valeur de l'énergie de migration dépend beaucoup de l'isochrone (durée du palier en température).

TABLE 3.3 – Énergie de formation H_{1v}^f , de migration E_{1v}^m (en eV), entropie de formation, S_{1v}^f (en unité de k_B) et volume de formation Ω_{1v}^f en unité de Ω_o , volume d'un atome de nickel.

	H_{1v}^f (eV)	Ω_{1v}^f (\AA^3)	E_{1v}^m	S_{1v}^f (k_B)
Exp.	1.74 ^[50] , 1.73 ^[48] , 1.80 ^[56] 1.56 ^[57]		1.08 ^[56] , 1.15 ^{[45],*}	3.3 ^[57]
Théo.	1.40 ^{[58],a} , 1.46 ^{[59],c} , 1.42 ^{[60],a} 1.49 ^{[61],e} , 1.40 ^{[64],a} , 1.37 ^[37] 1.33 ^{[62],e} , 1.67 ^{[59],d} , 1.59 ^{[63],e} 1.64 ^{[60],b} , 1.63 ^{[65],b} , 1.72 ^[66] 1.48 ^{[65],a} , 1.66 ^{[67],a}	0.76 ^{[58],a} 0.85 ^{[61],e}	1.32 ^{[61],e} , 0.90 ^{[62],[63],e}	
ce travail	1.45	0.62 (6.65 \AA^3)	1.03	0.87

a : calcul DFT avec un potentiel basé sur l'approximation GGA.

b : calcul DFT avec un potentiel basé sur l'approximation LDA.

c : calcul EMTO avec un potentiel basé sur l'approximation GGA.

d : calcul EMTO avec un potentiel basé sur l'approximation LDA.

e : Dynamique moléculaire.

f : autres techniques.

* : Valeur obtenue en soustrayant à $Q = 2.88$ eV de [45] moins la valeur de Campbell *et. al.* [48].

constate que les valeurs expérimentales sont comprises entre [1.56 ; 1.80] eV.

c) Données théoriques de la littérature

Les simulations numériques à l'échelle atomique permettent d'étudier et de calculer simplement l'énergie de formation E_{1v}^f et l'énergie de migration E_{1v}^m de la mono-lacune. De nombreux travaux traitent de l'énergie de formation de la lacune. Les valeurs obtenues par calcul DFT ou au moyen de potentiels empiriques sont résumées dans le tableau 3.3.

On discerne deux ensembles de valeurs pour l'énergie de formation de la mono-lacune :

un premier groupe où les valeurs sont autour de 1.40 eV et un second autour de 1.65 eV. La différence entre ces 2 groupes réside dans l'approximation du potentiel d'échange et corrélation utilisé pour le calcul en DFT. La valeur de 1.4 eV est obtenue en utilisant un potentiel basé sur l'approximation du gradient généralisé (GGA), alors qu'à partir d'un potentiel d'échange et corrélation de type LDA on trouve une valeur proche de 1.65 eV. La différence entre ces valeurs a longtemps conduit à une controverse. En effet, au regard des valeurs expérimentales (autour de 1.70 eV), la valeur LDA semblait être en meilleur accord avec la valeur mesurée que celle de la GGA. Seulement, en dehors de cet accord, aucune propriété obtenue en LDA n'est en bon accord avec les données expérimentale. *A contrario*, la GGA (PW91 [12] ou PBE [13]) permet, comme nous l'avons vu précédemment, de reproduire de nombreuses caractéristiques des systèmes métalliques. Le principal argument pour justifier ces résultats, est d'utiliser le fait que LDA, qui est une fonctionnelle locale, est “meilleure” pour reproduire les effets de surface qui manquent à la GGA. Ce type d'argument a donc pendant un temps partagé la communauté.

Cependant récemment, les travaux du groupe de Neugebauer (Glensk [68], Cheng [69] et Zhang [70]) ont montré qu'en prenant en compte les effets de la température, l'enthalpie de formation de la lacune n'était pas constante. En considérant un calcul tout GGA, on arrive alors à reproduire les données expérimentales (concentrations) mesurées à haute température (près du point de fusion) alors qu'un calcul tout LDA en est incapable. Ainsi de ces résultats, on en déduit qu'il y a eu une interprétation erronée des données expérimentales, ce qui permettait de donner l'impression d'une meilleure valeur de l'énergie de formation de la lacune en LDA. De ces travaux, on peut maintenant justifier que la valeur GGA à 0K est donc la valeur à retenir dans la suite.

Il nous faut nous attarder quelques instants sur le récent travail de Gong *et al.*[71]. Il a étudié au moyen d'une méthodologie complexe l'évolution de l'énergie de formation de la mono-lacune dans le nickel. Nous avons reproduit sur la figure 3.10, l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température obtenue par Gong [71].

Dans ce travail, Gong *et al.* prennent en compte les différentes contributions : magnétisme, vibrationnelle, anharmoniques, etc. Leur conclusion est sans appel : l'énergie de Gibbs varie

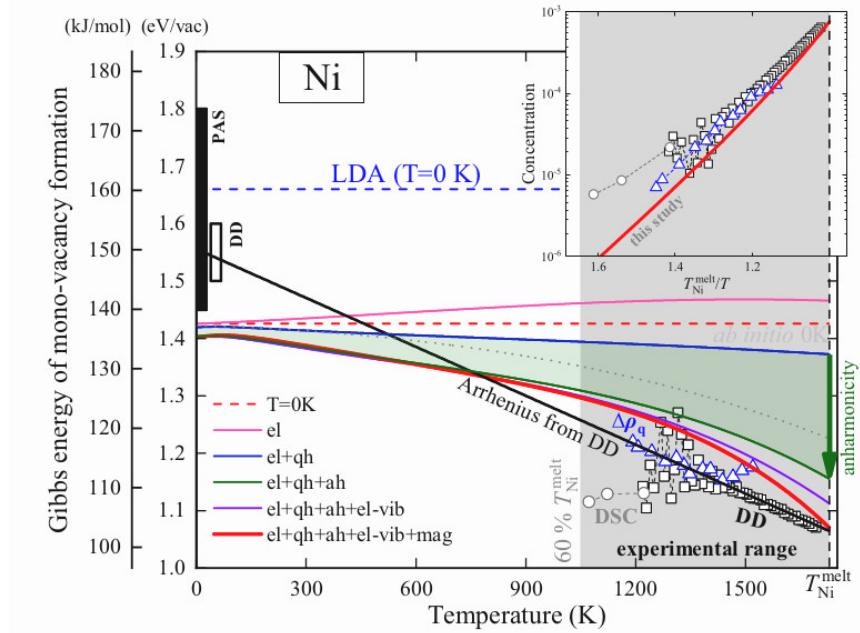


FIG. 1. Calculated Gibbs energy of vacancy formation and equilibrium vacancy concentration of fcc Ni compared with existing experimental data [12,19,31,41] and DFT calculation for local density approximation (LDA) at $T = 0$ K [40]. The gray dotted line indicates the quality of the TU-TILD potential (cf. Sec. II C).

FIGURE 3.10 – Évolution de l'énergie de Gibbs d'une lacune en fonction de la température, d'après Gong [71].

fortement avec la température, beaucoup plus que ne pouvait le prévoir une approche directe. Ce travail montre aussi que les simulations DFT basées sur la fonctionnelle de la densité “LDA” ne permettent pas de reproduire correctement l'énergie de formation de la lacune, ce qui semblait cohérent au regard des autres propriétés, mais qu'aucune étude précise ne pouvait justifier. La comparaison avec les données expérimentales deviennent alors excellentes. En outre, ces résultats montrent qu'un ajustement à haute température de la concentration ne pourra être utilisé à basse température, la concentration ne suit pas une loi de type Arrhenius.

3.2.3 Résultats sur la mono-lacune

Nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus sur la mono-lacune à 0K. Ces résultats nous serviront par la suite lors de l'étude de la formation des amas lacune-intersticiels.

a) Énergie de formation et solubilité

Nous avons utilisé la même approche que pour l'étude du nickel pur (critères de convergence, taille de super-cellule, etc.). Nous enlevons un atome de nickel des boîtes de simulation et déterminons l'énergie de formation. H_{nv}^f , d'une multi-lacune composée de n lacunes, est alors donnée par :

$$(3.6) \quad H_{nv}^f = E_o[(N - n).Ni] - \frac{N - n}{N} E_o[N.Ni]$$

où E_o est l'énergie DFT du système avec et sans lacune. Sur la figure 3.11, nous avons représenté l'évolution de H_{1v}^f en fonction de la taille de la boîte de simulation, c'est-à-dire du nombre d'atomes n de nickel dans la boîte de simulation. La valeur de H_{1v}^f converge

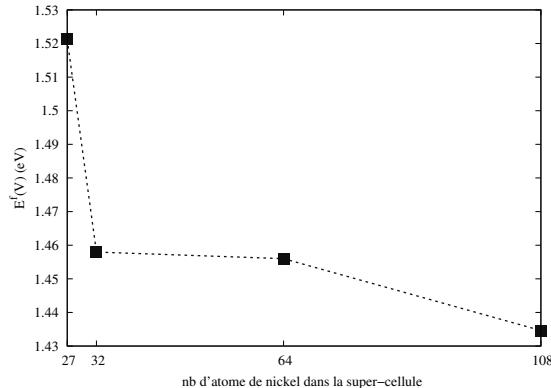


FIGURE 3.11 – Évolution de l'énergie de formation d'une lacune en fonction de la taille de la boîte de simulation.

au-delà d'une centaine d'atomes/boîte. Avec une boîte contenant une centaine d'atomes de nickel, l'incertitude sur H_{1v}^f peut être estimée à quelques meV. On supposera que cette valeur

correspondra donc à la valeur à dilution infinie, à 0K. Nous avons ainsi choisi d'utiliser la valeur de 1.435 eV.

L'entropie de formation de la lacune a ensuite été calculée à partir des vibrations. Pour une boîte de simulation de 32 atomes (le calcul est trop long pour être réalisé sur des boîtes de simulation plus grandes avec défauts), nous avons évalué la matrice de constantes de forces. Sur la figure 3.12, nous avons représenté la structure de bande de vibration avec et sans lacune. On peut constater que les principales différences entre un système avec et sans lacune se traduisent par une levée de dégénérescence de nombreux modes de vibration, et une légère modification des modes intermédiaires. À partir de l'IFC de la lacune et de celui du nickel pur, nous avons pu ensuite calculer l'enthalpie de vibration et l'entropie de vibration d'une lacune dans Ni. L'entropie de formation de vibration de la lacune, S_{1v}^f , est alors donnée par :

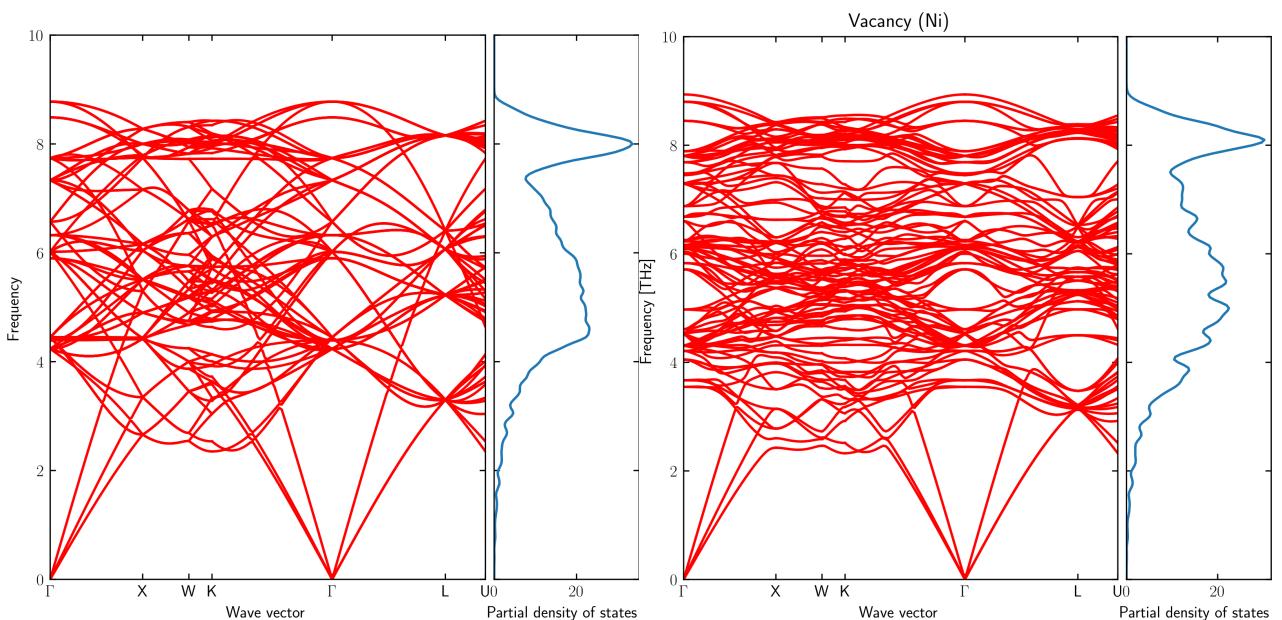


FIGURE 3.12 – Comparaison de la structure de bande de vibration entre le nickel pur (à gauche) et le nickel avec une lacune (à droite), calculs réalisés sur une maille $2 \times 2 \times 2$. Nous remarquerons une levée de dégénérescence de nombreux modes de vibration lors de la formation de la lacune.

$$(3.7) \quad S_{1v}^f = S_{vib}[(n - 1).Ni] - \frac{n - 1}{n} S_{vib}[n.Ni]$$

où l'entropie, S_{vib} , est la valeur calculée à haute température (à 0K, S_{vib} est nulle). S_{vib} est calculée à partir de la dérivée partielle de l'énergie libre par rapport à la température :

$$(3.8) \quad S_{vib} = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{2T} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu, \mathbf{q}} \coth \left(\frac{\hbar \omega_{\nu, \mathbf{q}}}{2k_B T} \right) - k_B \sum_{\mathbf{q}, \nu} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\nu, \mathbf{q}}}{2k_B T} \right) \right]$$

Dans le cas de la mono-lacune, on trouve une valeur de $S_{1v}^f \simeq 0.87 k_B$ (ou 7.26 J/K/mol). Cette valeur peut être comparée à la “valeur” obtenue par Gong [71] que nous avons reproduit sur la figure 3.13. Nous retrouvons notre valeur ($el + qh$), mais nous constatons que les effets

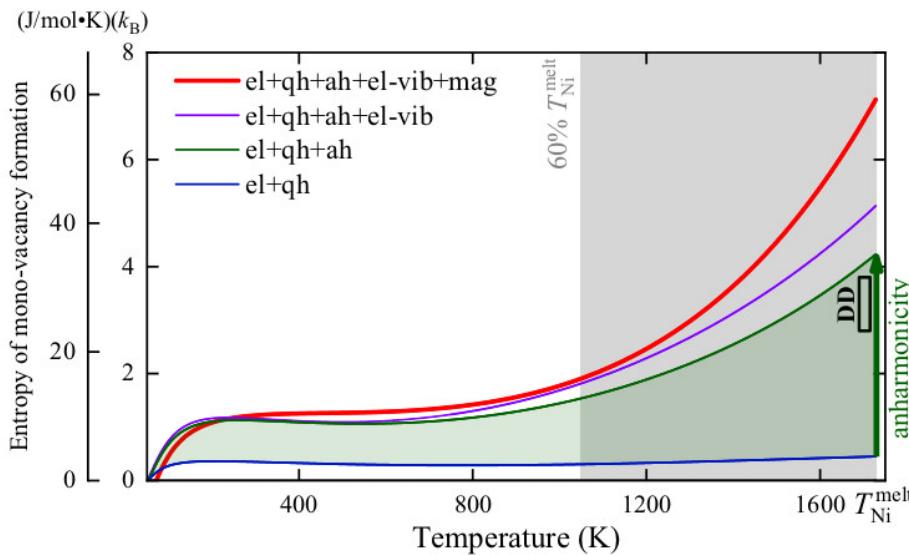


FIGURE 3.13 – Entropie de formation de la lacune dans Ni d'après Gong [71].

anharmoniques sont prépondérants dans la valeur finale à haute température. La valeur de l'entropie de formation est plus élevée que ce que prévoit un calcul à 0K. La valeur trouvée par Gong est alors en excellent accord avec la valeur expérimentale de $3.3 k_B$. [57]

Il nous est donc possible de tracer à partir de ces données l'évolution de la concentration théorique en lacune en fonction de la température (paramètres calculés à 0K), comme on peut le voir sur la figure 3.14. Si on compare l'ordre de grandeur des concentrations obtenues à

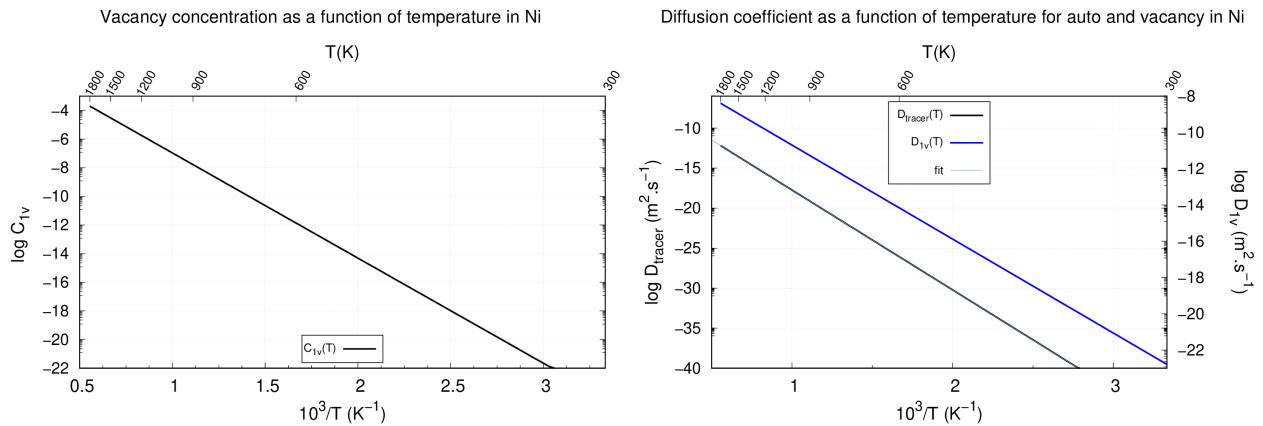


FIGURE 3.14 – À gauche, évolution de la concentration en mono-lacune en fonction de $1/T$ en prenant en compte l'entropie de formation de la lacune, à droite, le coefficient de diffusion de la lacune et de l'auto-diffusion.

partir de ce modèle simpliste aux données expérimentales et théoriques résumées par Gong *et al.* [71] sur la figure 3.10, on constate une légère différence à haute température.

b) Transfert de charge

Pour terminer, nous avons représenté sur la figure 3.15, la différence de charge $\Delta\rho$ au voisinage de la lacune (obtenue sur une super-maille de 108 atomes). Cette grandeur correspond au transfert de charge lors de la formation d'une lacune, elle est définie par :

$$(3.9) \quad \Delta\rho = \rho[\text{bulk} + V] - \rho[\text{bulk}] - \rho[\text{Ni atome}]$$

Au voisinage de la lacune, on observe une accumulation locale des charges, qui correspondent aux liaisons pendantes du nickel 1NN de la lacune.

c) Diffusion

Dans le processus de diffusion de la lacune, localement c'est un atome de nickel qui diffuse. Nous avons donc deux points de vue pour interpréter la diffusion : soit celui de la lacune, soit celui du nickel. Les coefficients de diffusion de la lacune et du nickel sont donc liés. Comme

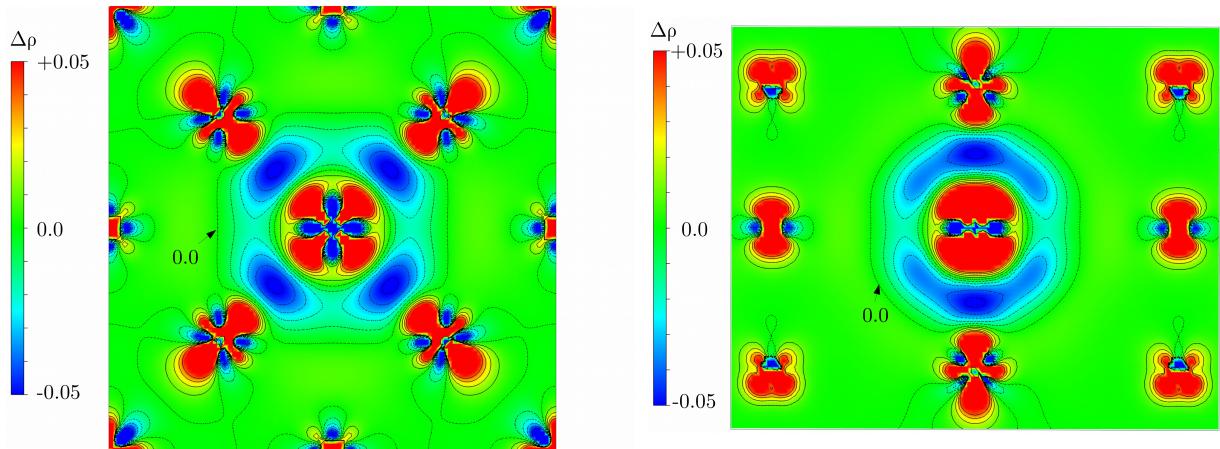


FIGURE 3.15 – Différence de charge au voisinage d'une mono-lacune.

nous l'avons vu dans la section 5.1, le coefficient dépend de l'énergie de formation de la lacune, E_{1v}^f , de l'énergie de migration, E_{1v^m} , et de la probabilité de saut, Γ , de l'atome de nickel qui diffuse. Nous avons donc besoin de déterminer l'énergie de migration de la lacune lors du processus atomique de diffusion, mais aussi d'avoir accès à la fonction de partition vibrationnelle de l'état initial (la lacune) et de l'état de transition (de l'atome qui diffuse) pour le calcul de la fréquence de saut Γ . Pour cela, nous avons à notre disposition deux approches pour déterminer l'état de transition (position, énergie, etc.) du processus d'échange d'une lacune avec un atome de nickel en premier voisin :

- i) soit à l'aide d'un calcul NEB, comme représenté sur la figure 3.16. Avec cette méthode, nous avons alors accès à la totalité du chemin réactionnel de l'atome de nickel ;
- ii) soit un calcul direct de l'état transition. Le chemin de diffusion de la mono-lacune est en effet direct et symétrique, il suffit alors de positionner l'atome de nickel, qui se déplace, au milieu de 2 lacunes 1NN. Dans cette position et pour des raisons de symétrie, l'atome se trouvera dans une position d'équilibre "stable", qui est l'état de col. Le calcul est alors beaucoup plus simple et rapide que pour le calcul NEB.

Nos valeurs d'énergie de migration, respectivement 1.055 et 1.026 eV, sont, d'une part, cohérentes entre elles (on notera néanmoins une légère différence, qui est imputable à la relaxation de la boîte lors du calcul de l'énergie de migration : dans le calcul direct de l'état

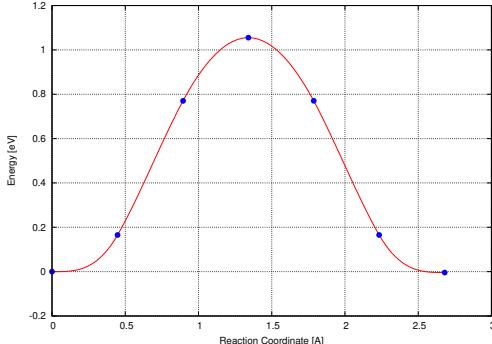


FIGURE 3.16 – Chemin réactionnel de la lacune obtenu par MEP avec 5 images intermédiaires.

de transition nous avons pu minimiser facilement les contraintes sur la boite de simulation), et cohérentes avec les données de la littérature présentées dans le tableau 3.3.

Nous avons accès aux différentes grandeurs nécessaires au calcul du coefficient de diffusion de la lacune et de l'auto-diffusion. Pour la lacune, D s'écrit de la forme :

$$(3.10) \quad D_{1v}(T) = a_o^2 \frac{\mathcal{Z}_{TS}}{\mathcal{Z}_{EI}} \exp \left[-\frac{E_{1v}^m}{k_B T} \right]$$

et pour l'auto-diffusion :

$$(3.11) \quad D_{Ni*}(T) = f a_o^2 C_{1v}(T) \frac{\mathcal{Z}_{TS}}{\mathcal{Z}_{EI}} \exp \left[-\frac{E_{1v}^m}{k_B T} \right]$$

où \mathcal{Z} est la fonction de partition de vibration de chaque configuration : de la lacune (état initial, \mathcal{Z}_{EI}) et de l'état de transition (\mathcal{Z}_{TS}). Nous avons donc calculé les coefficients de diffusion et ajusté les courbes au moyen d'une loi d'Arrhenius. D pour la lacune et l'auto-diffusion sont représentées sur la figure 3.14 de droite. Ces courbes prennent en compte le calcul complet à partir des données déterminées à 0K. Nous obtenons une valeur de D_o égale à $7.4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation de 2.48 eV pour le traceur.

3.2.4 Cas des bi-lacunes

a) Bibliographie

Nous avons mentionné ci-dessus que les mono-lacunes étaient responsables de l'auto-diffusion. Certaines études expérimentales concernant l'auto-diffusion au sein des cfc et de

la diffusion des solutés en substitution révèlent une déviation à la loi d'Arrhenius aux hautes températures et ceci dans différents métaux [45, 72, 73, 74, 75]. L'argument alors avancé est la présence et l'influence de bi-lacunes conduisant à une augmentation de la diffusivité. D'autres arguments peuvent également être avancés afin d'expliquer cette déviation à la linéarité de la loi d'Arrhenius tel que la dépendance en température de l'énergie et de l'entropie de migration ainsi que les effets anharmoniques du réseau, mais l'argument de l'influence des bi-lacunes sur la diffusion est le plus souvent retenu.

L'influence des bi-lacunes sur la diffusion des impuretés peut être mis en évidence par une correction sur le flux de diffusion par :[76]

$$(3.12) \quad D = D_{1v} + D_{2v} = D_{1v}^o \exp(Q_{1v}/kT) + D_{2v}^o \exp(Q_{2v}/k_B T)$$

où D_{1v} et D_{2v} sont respectivement les coefficients de diffusion de la monolacune et des dilacunes, qui sont donnés par

$$(3.13) \quad \begin{aligned} D_{1v}^o &= f_{1v} a^2 \nu_{1v}^* \exp((S_{1v}^f + S_{1v}^m)/k_B T) \\ Q_{1v} &= H_{1v}^f + H_{1v}^m \end{aligned}$$

comme nous l'avons déjà vu pour la monolacune et pour la bi-lacune :

$$(3.14) \quad \begin{aligned} D_{2v}^o &= 4f_{2v} a^2 \nu_{2v}^* \exp((2S_{1v}^f + S_{2v}^m - S_{2v}^b)/k_B T) \\ Q_{2v} &= 2H_{1v}^f + H_{2v}^m - H_{2v}^b \end{aligned}$$

où H^f et H^m sont les énergies de formation et migration des mono- et bi-lacunes, et S^f et S^m les entropies associées. Les termes avec un indice b correspondent aux grandeurs de liaison (énergie et entropie de liaison).

Dans le modèle à 5 fréquences pour décrire la diffusion des solutés Neumann donne [76] :

$$(3.15) \quad \frac{D_2}{D_0} = \frac{f_2}{f_0} \frac{w_2}{w_0} \frac{w_4}{w_3}$$

où D_2 et D_0 sont respectivement les coefficients de diffusion apparent de l'impureté et le coefficient d'auto-diffusion. w_2 et w_0 sont les fréquences de sauts de l'impureté et de l'atome de la matrice, w_3 et w_4 sont les fréquences relatives à l'association et à la dissociation de la paire lacune-soluté (ce modèle ne considère l'effet des lacunes qu'en premiers sites voisins). f_2

et f_0 sont des facteurs de corrélation associés respectivement à la diffusion de l'impureté et à l'auto-diffusion. Neumann utilise alors le modèle en décomposant le coefficient de diffusion D_2 en $D_{2,1V} + D_{2,2V}$ correspondant au coefficient de diffusion associé avec les mono-lacunes et les bi-lacunes. Malgré ce développement, le modèle utilisé par Neumann n'est pas satisfaisant. L'auteur pense que ce désaccord entre le modèle et les résultats expérimentaux vient des approximations qui sont réalisées. On trouve ainsi quelques données expérimentales de l'énergie de formation de la bi-lacune [50] et de l'énergie de migration [45]. Les données des mesures expérimentales sont données dans le tableau 3.4.

b) Résultats théoriques

Il existe quelques travaux théoriques relatifs à l'étude des bi-lacunes dans le nickel au moyen de la DFT [65, 64, 77, 67, 80, 81]. Des études antérieures, datant de plusieurs dizaines d'années [62, 76, 63, 82, 78, 83] basées sur des potentiels de paires, existent, mais seuls les résultats de Lam et Vasilyev conduisent à des résultats cohérents aux résultats récents obtenus par DFT. Pour étudier la formation et la diffusion des bi-lacunes dans les cfc, on peut procéder de la même façon que pour les mono-lacunes, à ceci près qu'il existe plusieurs configurations possibles pour construire des bi-lacunes, comme on peut le voir sur la figure 3.17.

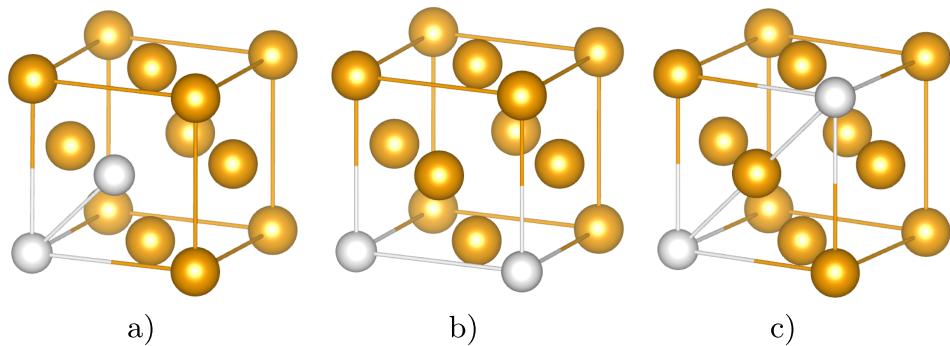


FIGURE 3.17 – Représentation schématique des différentes configurations de bi-lacunes dans les cfc : de gauche à droite la 1NN (a), 2NN (b) et 3NN (c).

Subashiev et Nee [65] dans leurs études des interactions entre de l'hydrogène et des bi-lacunes ont étudié la formation des bi-lacunes. Ils obtiennent les énergies de formation et de

TABLE 3.4 – Énergie de formation E_{2v}^f , de liaison E_{2v}^b et de migration E_{2v}^m en eV d'une bi-lacunes au sein du nickel.

	$E_{V_2}^f$ (eV)	$E_{V_2}^b$ (eV)	$E_{V_2}^m$ (eV)
Valeurs expérimentales			
	2.92-3.10 ^[50]	0.33 ^[50]	3.74 ^{[45],*}
Résultats théoriques			
1 NN	2.70 ^{[64],a} , 2.71 ^[77] , 2.73 ^[78] ,	0.10 ^{[64],a} , 0.03 ^[77] , 0.25 ^[78] , 0.067 ^[79] ,	0.90 ^[78] , 0.47 ^[62]
	2.66 ^[62] , 2.59 ^β	0.004 ^[62] , 0.07 ^{[63],e} , 0.51 ^β , 0.04 ^δ	
2 NN	2.83 ^[77]	0.03 ^{[63],e} , -0.02 ^[64] , -0.09 ^[77]	
3 NN	2.74 ^[77]	0.00 ^[64] , 0.00 ^[77] , ~0 ^{[63],e}	

a : calcul DFT, GGA.

b : calcul DFT, LDA.

c : calcul EMTO, GGA.

d : calcul EMTO, LDA.

e : Dynamique moléculaire.

f : autres techniques.

* : moyenne des valeurs de l'article. β.. Schüle W and Scholz R 1982 Points Defects and Defect Interactions in Metals ed J Takamura *et al.* (Tokyo : University of Tokyo Press) p 257
 c.. Nanao S, Kurabayashi K, Tanigawa S and Doyama M 1977 J Phys. F : Met. Phys. 7 1403
 δ.. Zhang X and Lu G 2008 Phys. Rev. B 77 174102
 e.. Klemradt U, Drittler B, Hoshino T, Zeller R, Dederichs P H and Stenanou N 1991 Phys. Rev. B 43 9487

liaison des trois configurations de la bi-lacune. Ils obtiennent des valeurs de E_{2v}^f (E_{2v}^b) égales à 2.91 (-0.05), 3.05 (+0.09) et 3.03 (0.06) eV respectivement pour les configurations 1NN, 2NN et 3NN. Les auteurs observent en regardant l'énergie de liaison entre 2 mono-lacunes, une répulsion (faible) des bi-lacunes 2NN et 3NN, comme l'avait montré Connétable [81] et Das [64]. Les calculs DFT de la littérature montrent donc que c'est la configuration compacte

la plus stable, légèrement stable que deux lacunes isolées.

En ce qui concerne l'étude du mécanisme de diffusion de la bi-lacune, la détermination précise de l'état de transition et du chemin de diffusion est primordiale pour obtenir la bonne énergie migration. Plusieurs auteurs^[78] ont considéré que l'état de transition du mécanisme de diffusion de la V_2 1NN, sans dissociation de la paire, est contenue dans le plan défini par les 2 lacunes et l'atome du réseau qui se déplace (voir figure 3.18), en $S_1 = \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{3}\right)$. Neumann [80] pointe une erreur dans la position du point selle que différents auteurs ont faite [82] conduisant à des valeurs inexactes (ou imprécises) de l'énergie de migration. Il détermine les nouvelles coordonnées relatives du point selle $S = \left(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}\right)$ et non pas S_1 pour les cfc. Cependant aucune valeur n'est calculée pour aucun système.

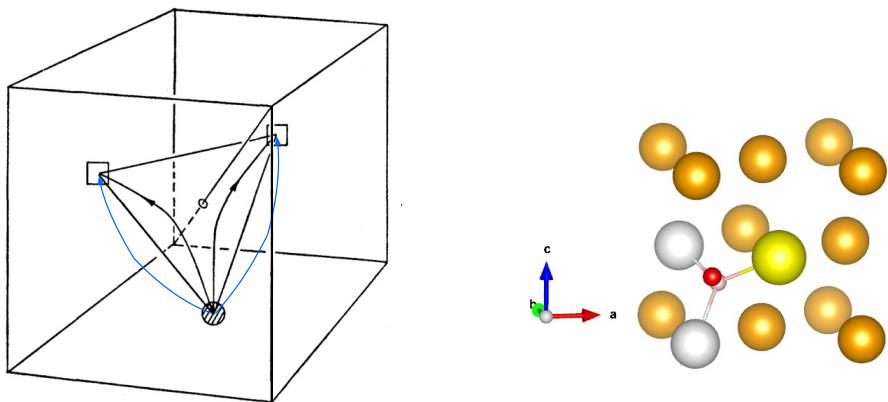


FIGURE 3.18 – À gauche, nous avons reproduit le chemin de migration de la bi-lacunes proposée par Johnson [78]. Les carrés représentent les lacunes et le cercle hachuré représente l'atome qui migre. Les lignes courbées indique les 2 chemins de migration possible et étant au-dessus du triangle dans le plan définie par la bi-lacunes et l'atome qui diffuse. Les flèches bleues représentent les chemins géométriquement identiques aux 2 premiers en noirs. À droite, nous avons représenté l'état de transition au cours de la migration de la bi-lacune sans dissociation. La sphère rose représente l'ancien point selle contenu dans le plan formé par les 2 lacunes et l'atome diffusant, la boule rouge est le nouveau point selle dont les coordonnées sont spécifiées par Neumann [80]. Le point selle est doublement dégénéré mais la dégénérescence n'est pas représenté sur le schéma.

D'autres études existent [62, 76] et se basent respectivement sur l'utilisation de la dynamique moléculaire avec un potentiel d'interaction effectif ou un modèle thermodynamique à 5 fréquences. Un mécanisme de migration a été proposé par Johnson [78] et est représenté figure 3.18. La paire de lacunes progresse à l'intérieur des plans 111, un des 4 atomes situés à une distance de $\sqrt{2}a/2$ des 2 lacunes saut sur le site d'une des 2 lacunes. Le chemin de diffusion suggéré par Johnson est caractérisé par le fait qu'il n'est pas contenu dans le plan [111] constitué par les 2 lacunes et l'atome du réseau diffusant mais est courbé et se rapproche du site octaédrique au-dessus du plan [111]. L'auteur ne précise néanmoins pas que le chemin de diffusion est doublement dégénéré comme nous pouvons le voir sur la figure 3.18.

c) Résultats

Nous allons maintenant résumer les résultats que nous avons obtenus sur les bi-lacunes V_2 . Ces données seront, comme ceux de la mono-lacune, intégrés au modèle LTE qui sera décrit dans la partie 10.1.

α) Formation des bi-lacunes En premier, nous nous sommes intéressés à la formation et à la dissociation des bi-lacunes de nickel. Comme nous l'avons vu ci-dessus, il y a géométriquement une bi-lacune 1NN (dégénérée 12 fois), où les 2 lacunes sont en premiers voisins, une bi-lacune 2NN (2nd voisin, dégénérée 6 fois) et une bi-lacune 3NN (dégénérée 12 fois). Les énergies de formation (E_{2v}^f) et de liaison (E_{2v}^b), données dans le tableau 3.5, ont été calculées au moyen de :

$$(3.16) \quad E_{2v}^b = E_f[V_n] - n \cdot E_f[V_1]$$

pour l'énergie de liaison et l'éq. 3.6 pour E_{2v}^f . Nos valeurs pour E_{2v}^f sont 2.83, 2.96 et 2.85eV pour la 1NN, la 2NN et la 3NN, respectivement. Ces résultats sont en accord avec les précédentes valeurs théoriques présentées dans le tableau 3.4. La configuration la plus stable est la bi-lacune compacte, c'est-à-dire la 1NN, son énergie de liaison est négative : on a une interaction attractive, mais faible, entre mono-lacunes dans le nickel. De la même façon la 3NN est la seconde configuration stable, toujours avec une énergie de liaison négative. Ce résultat

TABLE 3.5 – Énergie de formation (E_{2v}^f) et de liaison (E_{2v}^b) de bi-lacunes. La référence pour l'énergie de liaison est prise égale à l'énergie d'une mono-lacune, c'est-à-dire, 1.435 eV.

	E_{2v}^f (eV)	E_{2v}^b (eV)
V-V [1NN]	2.832	-0.038
V-V [2NN]	2.958	0.089
V-V [3NN]	2.853	-0.017

est un peu différent de ce qui a été trouvé dans la littérature. Il faut seulement noter que la différence entre nos résultats et ceux de la littérature est faible et peut s'expliquer par des critères de convergence et des codes DFT différents.

À partir de ces valeurs, il peut être utile de calculer les concentrations de ces bi-lacunes et de comparer ces valeurs à la concentration en mono-lacunes précédemment calculées. L'intérêt est d'évaluer de prime abord, la proportion de bi-lacunes par rapport aux mono-lacunes. La concentration en bi-lacunes est donnée par :

$$(3.17) \quad C_{2v}(T) = \frac{z}{2} [C_{1v}(T)]^2 \exp\left[-\frac{E_{2v}^b}{k_B T}\right]$$

où z (ici égal à 12) est le nombre de configurations et E_{2v}^b l'énergie de liaison. Dans cette équation, on a la concentration en mono-lacunes et l'énergie de liaison. À l'équilibre thermodynamique, dans le cas où l'énergie de liaison est répulsive (> 0 , ou légèrement < 0), la concentration en bi-lacunes sera toujours significativement plus petite que la concentration en mono-lacunes. Il faudra se placer à hautes températures pour voir apparaître un effet. Dans notre cas, l'énergie de liaison est faible, la concentration en bi-lacune sera donc supposée négligeable en première approximation.

Pour chacune des trois configurations, nous avons représenté les transferts de charge. Sur les figures 3.19, nous avons représenté la différence de charges au voisinage de la bi-lacune 1NN, en ayant considéré différents points de vue. Sur les figures 3.20, nous avons représenté la différence de charges au voisinage de la bi-lacune 2NN et 3NN. Nous pouvons constater l'accumulation de charges au voisinage des atomes voisins des lacunes.

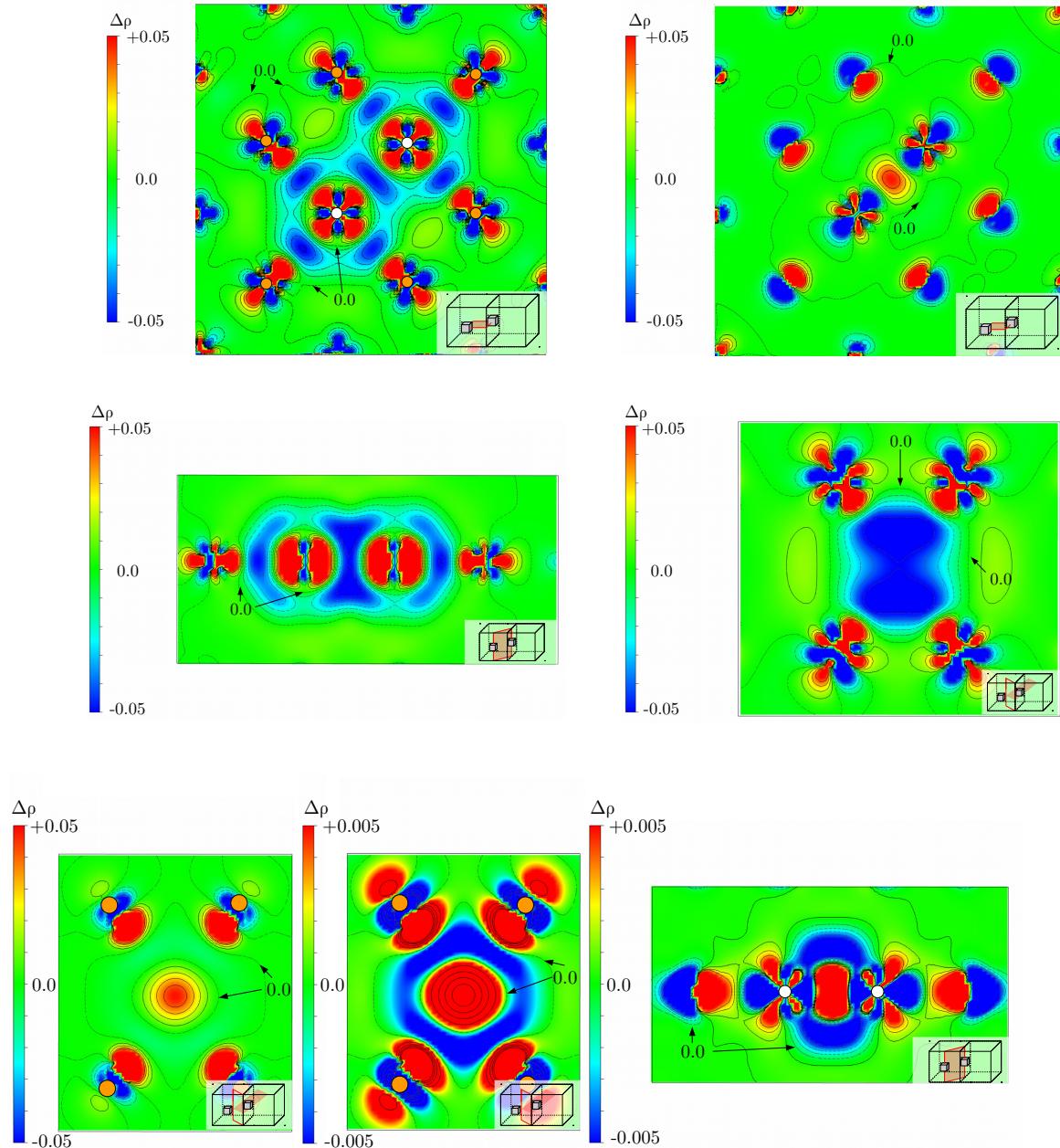


FIGURE 3.19 – Différences de charge au voisinage d'une bi-lacune en 1NN.

β) Mécanismes de diffusion Pour terminer, nous nous sommes intéressés aux processus élémentaires de diffusion des bi-lacunes. Nous nous sommes restreints aux cas de la transfor-

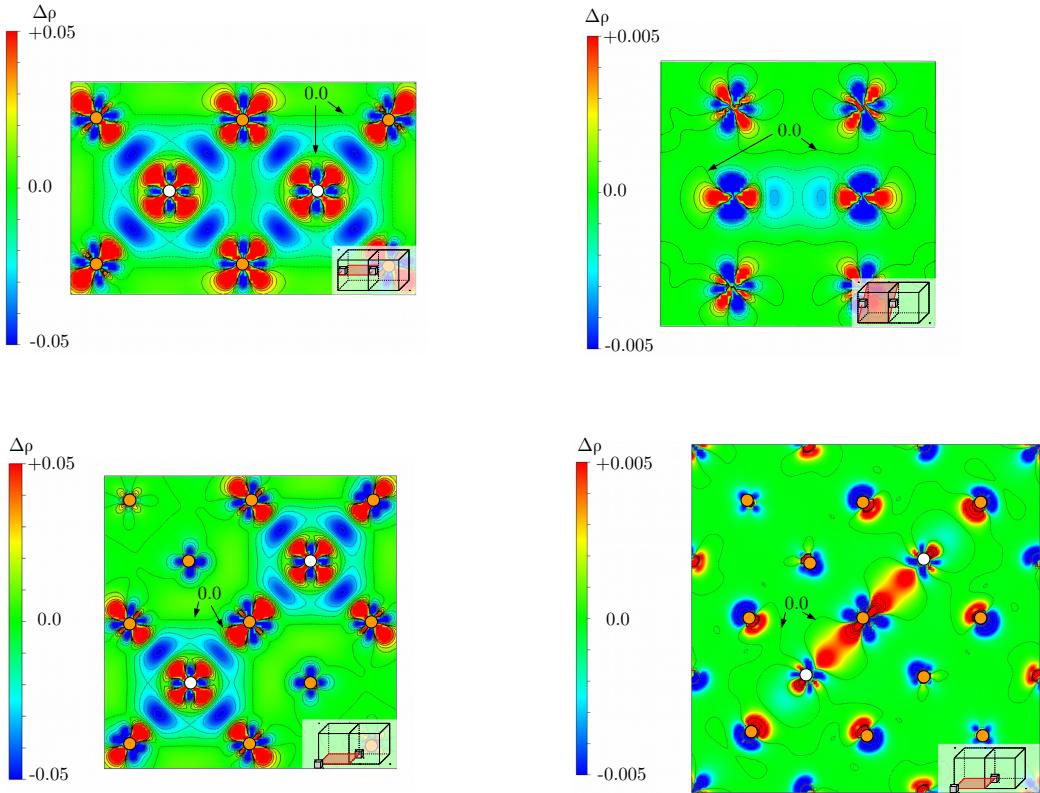


FIGURE 3.20 – Différences de charge au voisinage d’une bi-lacune 2NN et 3NN.

mation de la 1NN en une 2NN et au cas transformant une 1NN en 3NN. Nous avons représenté sur la figure 3.21 les deux chemins réactionnels obtenus en NEB.

L’énergie de migration pour passer de la 1NN en 2NN est égale à 1.249 eV alors que pour passer de 1NN en 3NN on trouve 1.124 eV. Cette énergie est qualitativement et quantitativement du même ordre de grandeur que l’énergie de migration d’une mono-lacune. Dans le cas du chemin entre $1NN \Leftrightarrow 2NN$, nous avons trouvé que l’état de transition était positionné au milieu du chemin.

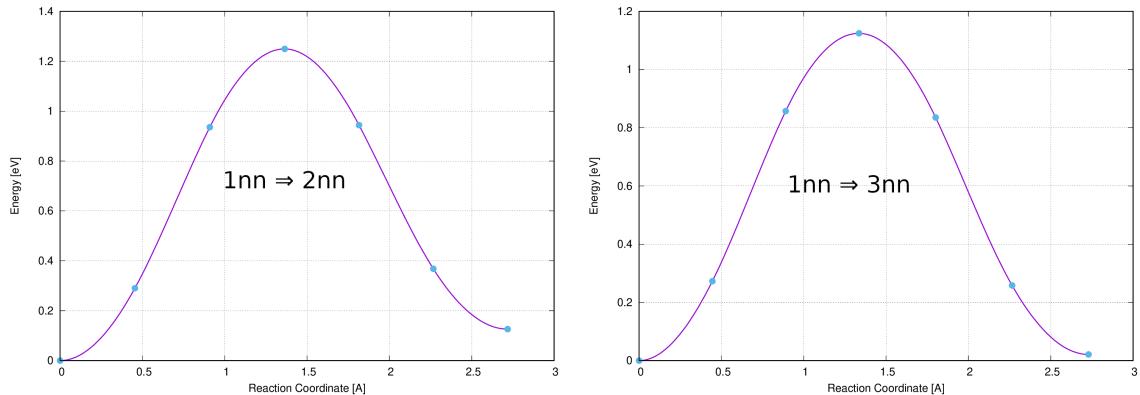


FIGURE 3.21 – Chemin réactionnel de la bi-lacune calculé par NEB : à gauche celle d'une 1NN en 2NN, à droite d'une 1NN en 3NN.

3.3 Conclusion

Nous avons dans ce chapitre présenté les propriétés du nickel pur et de ses mono- et bilacunes. Nous avons résumé les principales grandeurs accessibles ainsi que les liens avec certaines grandeurs macroscopiques. Nous avons montré que l'utilisation de la DFT en ayant pris comme fonctionnelle la PBE, est capable de reproduire avec une relativement bonne précision ces grandeurs.

Nous n'avons pas étudié les amas de lacunes de grandes tailles, cela pourrait faire l'objet de travaux complémentaires.

CHAPITRE 3 – NICKEL ET

DÉFAUTS PONCTUELS –

Chapitre 4

Solubilité des interstitiels

Sommaire

4.1 Revue bibliographique	94
4.1.1 Solubilité de l'hydrogène	94
4.1.2 Solubilité du carbone	97
4.1.3 Solubilité de l'azote	101
4.1.4 Solubilité de l'oxygène	102
4.2 Résultats	107
4.2.1 Description des sites d'insertion	107
4.2.2 Stabilité à 0 K	109
4.2.3 Discussion	114
4.2.4 Propriétés vibrationnelles	116
4.2.5 Effet de la relaxation sur la stabilité	123
4.2.6 Transferts de charge	126
4.2.7 Densités d'état électronique	128
4.2.8 Magnétisme	131
4.2.9 Dipôle élastique	134
4.2.10 Effet de la température	137
4.3 Conclusion	140

Dans ce chapitre nous allons résumer l'état des connaissances sur la solubilité des espèces interstitielles présentes dans le nickel cfc. Nous nous sommes limités aux cas de l'hydrogène, du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Un travail préliminaire [84] avait en effet montré que ce sont les seules espèces du tableau périodique qui se placent préférentiellement dans les sites interstitiels du nickel. Nous commencerons donc par présenter les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Nous présenterons ensuite une étude complète de l'effet de leurs mises en solution sur le réseau et de leurs interactions avec le nickel. Après une description des différents sites d'insertion, nous nous intéresserons aussi à l'énergie nécessaire pour insérer ces éléments dans les différents sites. Une analyse détaillée de la stabilité de ces sites sera réalisée au moyen d'une analyse des propriétés dynamiques, magnétiques, électroniques et élastiques. Nous terminerons par une discussion des effets de la température sur leurs solubilités.

4.1 Revue bibliographique

4.1.1 Solubilité de l'hydrogène

Dans de nombreux matériaux (métalliques ou non), l'hydrogène conduit à une détérioration souvent rapide du matériau. La fragilisation par l'hydrogène (ou FPH) est ainsi l'un des principaux mécanismes invoqués lors de la rupture des matériaux de structure. Le phénomène de FPH est associé à des processus multi-échelles et multi-physiques. La FPH résulte en effet de l'interaction de différents paramètres métallurgiques, environnementaux et mécaniques.

De nombreux procédés ont été utilisés pour mesurer la fraction molaire de l'hydrogène dans le nickel : au moyen de mesures de perméation électrochimique [85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95] ou de trempes [96, 97, 98]. En utilisant des techniques d'équilibre (expériences de trempes [96, 97, 98]), il a été montré que des échantillons polycristallins en équilibre avec du gaz H₂ sous 1 atm pouvait dissoudre environ 20-40 at. ppm d'hydrogène à T ambiante, jusqu'à 100 ppm à 1000 K [96, 99, 87, 100, 89], et près de 1000 ppm dans des cas extrêmes. Les principales valeurs de fractions molaires expérimentales sont présentées dans la figure 4.1. La dépendance en température de la solubilité présente une déviation à la loi d'Arrhenius pour des températures au-dessus de 1000 K [96]. On constate que les concentrations typiques

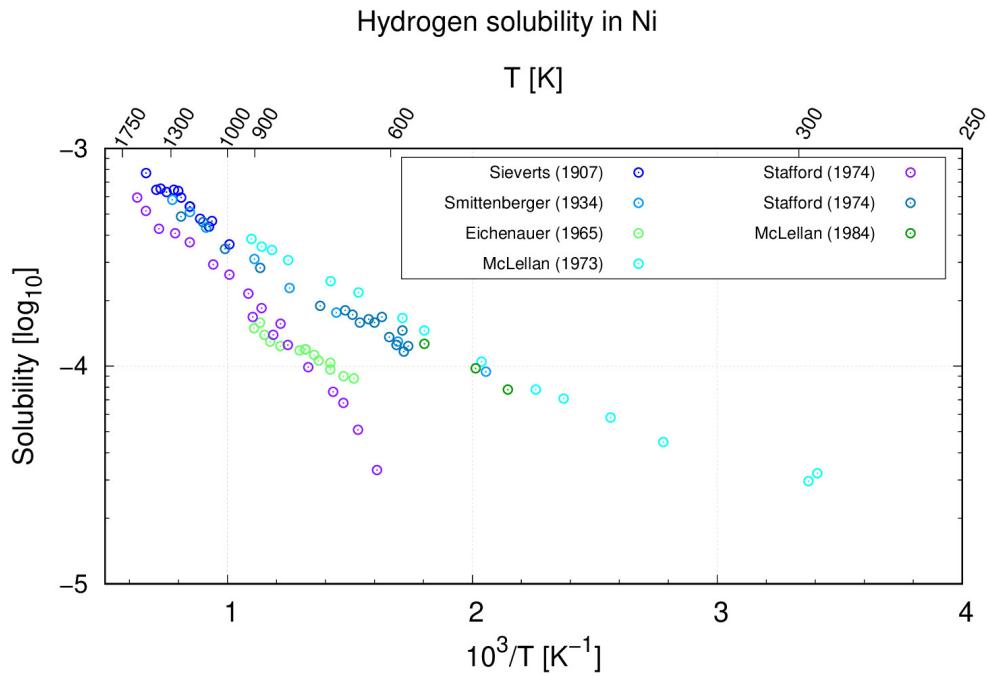


FIGURE 4.1 – Fraction molaire expérimentale de H dans Ni.

de H dans Ni sont au maximum de 1000 ppm dans les cas extrêmes.

Bourgeois [101] a récemment proposé un nouveau diagramme de phase du système Ni-H, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.2.

Les différentes études théoriques basées sur la méthode DFT réalisées par Wimmer [42], Wang [102, 103, 104], Metsué [105], ou Connétable [84] utilisant respectivement l'approximation LDA/GGA, LDA/GGA et LDA/GGA, ont montré que l'hydrogène préférait se positionner en site octaédrique (avec une énergie d'insertion d'environ 80 meV avec la ZPE). On note une légère différence entre les calculs de Wang et Connétable d'un côté et ceux de Wimmer : dans l'étude de Wimmer, il n'a pas relaxé les boîtes de simulations pour calculer les énergies d'insertion. Ainsi dans le cas du site tétraédrique, la différence d'énergie est donc un peu moins grande.

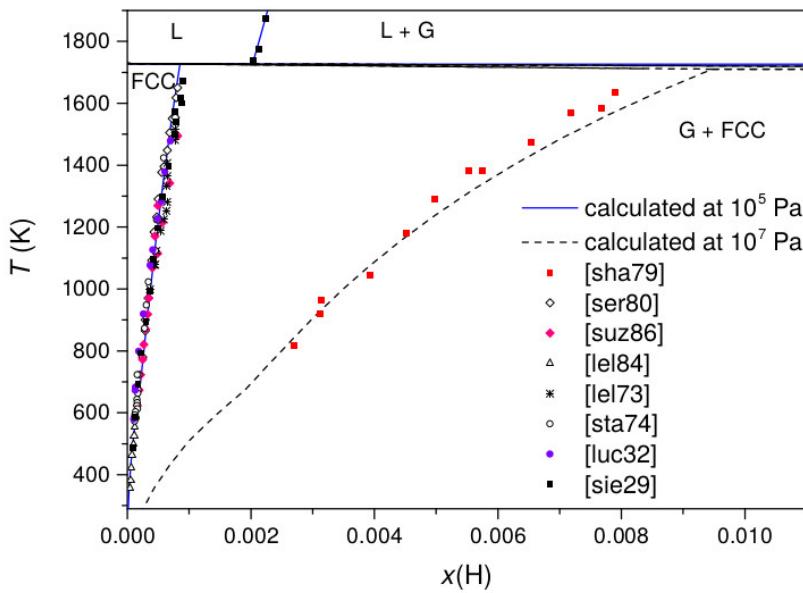


Figure 9: Calculated Ni–H phase diagrams at moderate pressure: 1.0×10^5 Pa (blue solid line) and 1.0×10^7 Pa (black dashed line). Experimental isobaric measurements of Sieverts,⁵² Shapovalov and Serdyuk,⁵³ Serdyuk and Chuprina,⁵⁴ Suzuki and McLellan,⁵⁵ Mc Lellan and Sutter,⁵⁶ McLellan and Oates,⁸⁶ Stafford and McLellan⁵⁷ and Luckemeyer-Hasse and Schenck.⁵⁸

FIGURE 4.2 – Diagramme de phase du système binaire Ni–H, d’après Bourgeois [101].

TABLE 4.1 – Énergie de solubilité de l’hydrogène en sites octaédriques et tétraédriques (en eV). Nous y avons inclus l’énergie de point zéro.

		supercellule	octa	tétra
Wimmer [42]	PAW-GGA-PZ91 [†]	$2 \times 2 \times 2$	0.089	0.165
Wang [103]	PAW-GGA-PZ91 [†]	$3 \times 3 \times 3$	0.088	0.310
Metsue [105]	PAW-GGA-PBE [‡]	$4 \times 4 \times 4$	0.71	1.06
Connétable [84]	PAW-GGA-PZ91 [†]	$3 \times 3 \times 3$	0.075	0.395

[†] avec le code VASP ;

[‡] avec le code Quantum-Espresso, en y incluant a priori la totalité de la fonction de partition de H₂. La boîte de simulation a été construite à partir de la maille primitive.

4.1.2 Solubilité du carbone

Le carbone est une espèce souvent désirée car il permet de modifier, d'augmenter certaines propriétés mécaniques telles que la dureté, la ténacité ou encore la résistance à l'abrasion. Il est soit directement introduit lors de la fabrication, mais il peut aussi provenir du creuset ou bien des gaz CO et CO_2 formés lors des combustions (complètes ou incomplètes) pouvant avoir lieu dans les fours. L'amélioration ou la détérioration des différentes propriétés dépend bien-sûr d'autres paramètres mais en ce qui concerne le rôle intrinsèque du carbone, l'amplitude de son influence dépend en partie de la quantité de carbone présente au sein du système et aussi de la nature sous laquelle celui-ci est présent.

Les valeurs de limite de solubilité du carbone au sein du nickel mesurées à différentes températures par différents auteurs sont reportés dans le tableau 4.2. Wada [110] rapporte des

TABLE 4.2 – Limite de solubilité du carbone dans le nickel (en at. ppm) à différentes températures T (en Kelvin), données rapportées dans la littérature.

Réf.	méthode	T (Kelvin)	$S_C \times 10^3$ (at. ppm)
Lander <i>et al.</i> [106]	combustion (O_2) + gravimétrie	981.15 – 1588.15	44 – 263
Turkdogan <i>et al.</i> [107]	combustion	1623.15 – 1823.15	94.46 – 124.59
Natesan [108]	combustion (O_2)	773.15 – 1473.15	8 – 180
Dunn <i>et al.</i> [109]	combustion	1149.15 – 1558.15	8.25 – 30.24
Schenck <i>et al.</i>			
Wada <i>et al.</i> [110]	variation de masse	1123.15 – 1473.15	58 – 188
Rao <i>et al.</i> [111]	combustion + gravimétrie	1273.15	91 – 96
Hasebe <i>et al.</i> [112]	combustion	1073 – 1423	5.17 – 18.82

Natesan [108] : $C_{Ni} = 12.4 \exp(-5160/T)$ T en Kelvin.

Wada *et al.* [110] rapporte une incertitude de solubilité $\Delta = \pm 1 – 1.8$ at. ppm.

valeurs de solubilité du carbone dans des alliages de Fe-Ni à 1000°C légèrement inférieures à celles mesurées par Smith [113] voir tableau 4.2. Celui-ci interprète ce résultat en expliquant que la différence provient de la différence d'efficacité du refroidissement des échantillons au

cours duquel du carbone peut s'échapper des échantillons. Le processus de libération du carbone depuis l'échantillon est le même processus permettant la dissolution du carbone depuis l'atmosphère dans l'enceinte du four.

Une autre source possible de désaccord provient de la quantité de carbone ayant précipité en graphite ou sous forme de précipités de carbures métalliques ($X-C$, où X est un métal de transition) au sein de l'échantillon. Des nodules de graphite peuvent apparaître lors du refroidissement d'un échantillon. Cela s'explique par la diminution de la limite de solubilité de C lorsque la température diminue, comme on peut le voir sur le diagramme de phase Ni-C, figure 4.3.

Un autre phénomène doit être pris en compte concernant la détermination de la solubilité du carbone dans le nickel : l'influence de la transition magnétique en fonction de la température. Hasebe et ses collaborateurs [112] ont étudié l'influence de la transition de phase magnétique (ferromagnétique-paramagnétique) sur la solubilité du carbone dans des alliages Co-Ni et également du fer α . D'après ces auteurs, l'effet de la transition magnétique croît avec la fraction en cobalt et est négligeable pour des teneurs en cobalt de 20 % et inférieures. À partir des résultats de Hasebe, on peut penser que pour le nickel pur et les systèmes contenant de très faibles teneurs en élément d'alliage (de l'ordre de quelques %), aucun effet de la transition magnétique n'est à considérer.

L'ensemble des valeurs de solubilité ont permis de construire un diagramme de phase $Ni - C$, comme on peut le voir sur la figure 4.3. La solubilité du carbone au sein du nickel est très faible et n'augmente que très légèrement avec la température pour atteindre environ 2.7 % atomique à 1600 K. Singleton [114] rapporte la présence d'une phase métastable de carbure, Ni_3C , pour laquelle la solubilité de C peut atteindre 25% pourcents atomiques.

D'autres diagrammes de phases sont aussi disponibles dans la littérature (Gabriel *et al* [115] et Oden *et al* [116]). Ceux-ci sont en assez bon accord avec le diagramme de Singleton, malgré un écart des courbes de solubilité de C en fonction de la température qui augmente avec cette dernière.

Les études théoriques relatives au carbone dans le nickel [117, 118, 119, 84] rapportent toutes qu'entre les sites interstitiels octaédrique et tétraédrique, le plus stable est le site

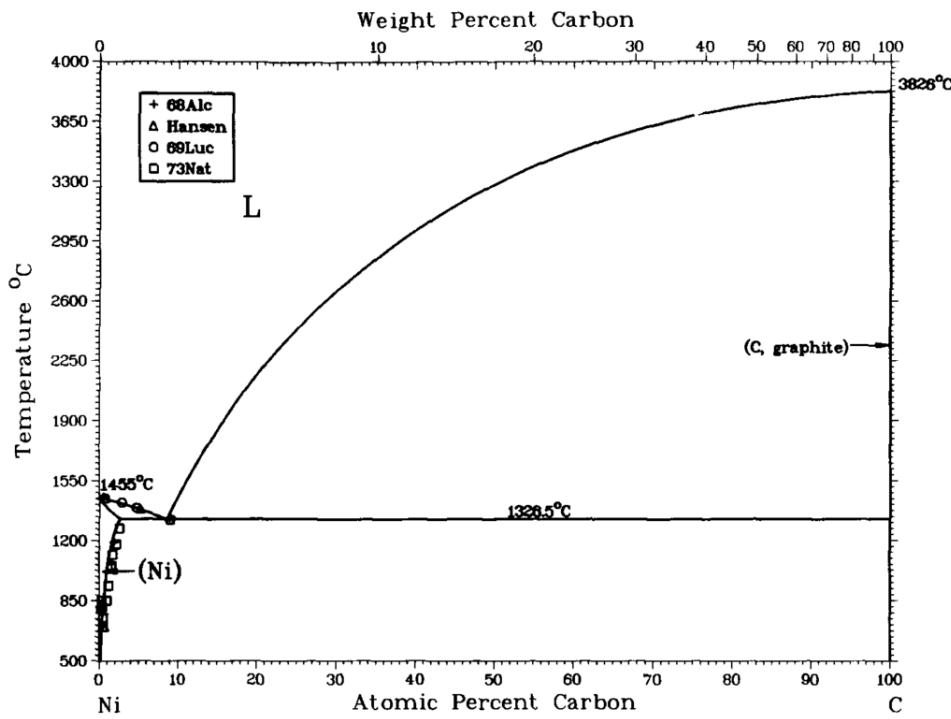


FIGURE 4.3 – Diagramme de phase du système binaire Ni-C, d’après Singleton [114].

octaédrique. Selon Siegel [117], Connétable [84] et Zhu [118], le carbone en site tétraédrique a une énergie de solubilité d’environ 2.3 eV¹, ou une différence d’énergie de solubilité entre le site tétraédrique et octaédrique $\Delta E = 1.5 \text{ eV}$ et 2.25 eV ($\Delta E=1.61 \text{ eV}$). Les valeurs DFT des énergies de solubilité de C en site octaédrique et tétraédrique sont reportés dans le tableau 4.3.

Amara *et al.*[119] ont construit un potentiel en liaison forte (approximation étendue de Hückel) afin de décrire les carbures MC où M est un métal de transition.² La valeur d’énergie

1. Siegel a étudié la solubilité de C en site octaédrique et tétraédrique avec deux types de pseudo potentiel : US et PAW et avec le même potentiel d’échange-corrélation. Les valeurs de Siegel reportées ici sont celles obtenues avec le pseudo-potentiel PAW.

2. Le potentiel de liaison forte consiste globalement à définir une base d’orbitales atomiques décrivant les états des électrons de valence ($2s$ et $2p$ pour C et d pour le métal de transition –les états s et p peuvent être traité pour une description plus précise –). L’énergie de chaque atome du système est composé de 2 contributions locales : une énergie de bande et une énergie de répulsion électronique qui peuvent être définie

TABLE 4.3 – Énergie de solubilité du carbone en sites octaédriques et tétraédriques (en eV) ainsi que la différence ΔE entre l'énergie de solubilité de C en site tétraédrique et octaédrique.

			supercellule	octa	tétra	ΔE
Siegel [117]	PAW-GGA-PZ91		$2 \times 2 \times 2$	0.75	2.29	1.54
Zhu [118]	PAW-GGA-PBE		$3 \times 3 \times 3$	0.64	2.25	1.61
Connétable [84]	PAW-GGA-PZ91		$3 \times 3 \times 3$	0.54	2.12	1.58
Lander <i>et al.</i> [106]	combustion (O_2) + gravimétrie				0.42	
Natesan [108]	combustion (O_2)				0.44	
Dunn <i>et al.</i> [109]	combustion				0.49	

de solubilité obtenue par Amara est en bon accord avec les données expérimentales [109, 106, 108]. Le potentiel a été optimisé pour reproduire la valeur expérimentale.

Les valeurs de solubilité calculées par DFT ont un accord relativement correct avec les valeurs expérimentales. Plusieurs raisons peuvent être invoquées afin d'expliquer le désaccord plus grand entre les valeurs DFT et expérimentales. La première raison est la taille des supercellules utilisées par Siegel ($2 \times 2 \times 2$) qui ne sont pas suffisantes et ne permettent pas de minimiser suffisamment les énergies d'interactions élastiques entre la super-cellule principale et ses répliques périodiques. Une seconde raison invoquée concerne la valeur de l'énergie de référence utilisée afin de calculer l'énergie de solubilité. L'énergie de référence du carbone utilisée par Siegel et Connétable est la valeur d'énergie d'un atome de carbone au sein d'une structure diamant à laquelle est soustraite la chaleur de formation du graphite rapportée à un atome de carbone. Zhu a utilisé, quant-à lui, l'énergie d'un atome de carbone dans le graphite obtenu par calcul *ab-initio* en prenant les valeurs de paramètre de maille a et c mesuré expérimentalement à 0 K.

de différente manière.

4.1.3 Solubilité de l'azote

La solubilité de l'azote dans Ni a été peu étudiée. On trouve deux types d'étude : en phase liquide et en phase solide.

Abdulrahman [92] a évalué la solubilité de l'azote dans le nickel pur pour une pression de un atm et pour des températures comprises entre 1500 à 1750 °C, au-delà de la température de fusion, des températures pour lesquelles le nickel est liquide. Ils ont montré que la fraction molaire en azote ($N[N]$) obéissait à la loi de Sieverts [120], c'est-à-dire est linéaire en fonction de $\sqrt{p_{N_2}}$, pour des valeurs de pression partielle en N_2 inférieure à 1 atm à T=1600°C :

$$(4.1) \quad N[N] \propto \sqrt{\frac{p_{N_2}}{p_o}} \exp\left[-\frac{E_{sol}}{RT}\right]$$

où p_{N_2} est la pression du gaz N_2 , E_{sol} est alors l'énergie de solubilité exprimée en kJ/mol.

Fedorchenko [121] a également vérifié que la solubilité de l'azote vérifiait cette loi entre 1500 et 1700°C. Les valeurs de fraction molaires reportées dans la littérature sont comprises entre 0 et 160 appm, en fonction des techniques utilisées. La solubilité de l'azote augmente légèrement et linéairement avec la température. L'enthalpie (resp. l'énergie libre) de solubilité de l'azote en phase liquide, dans les conditions expérimentales, a été évalué à 17.65 et 96.55 kJ/mole, ce qui correspond à des valeurs de 0.18 et 1.00 eV.

Lappalainen *et al.* [122] se sont intéressés à la diffusivité de l'azote dans le nickel en phase solide. Ils ont mesuré le profil de concentration de N par "Nuclear resonance broadening" dans le comportement de régénération suite à une implantation d'azote. Dans cette étude, ils ont obtenu des valeurs de solubilité de l'azote dans le nickel. Ils constatent, comme pour la phase liquide, que la solubilité de l'azote dans Ni augmente avec la température. De ces travaux et de ceux de Wriedt [123], Fernandez [124] a construit un diagramme de phase Ni-N, que nous avons reproduit sur la figure 4.4. On y retrouve une phase hexagonale Ni_3N , ϵ . Les données proposées dans l'approche CALPHAD utilisée dans cette étude sont difficilement comparables aux résultats théoriques.

Une seule l'étude théorique discute de l'insertion de N dans Ni, celle de Connétable *et al.* [84]. Il montre que l'azote préfère les sites octaédriques aux sites tétraédriques, avec une énergie de solubilité de N de 0.62 eV (valeur PAW-GGA-PZ91) pour le site octaédrique et

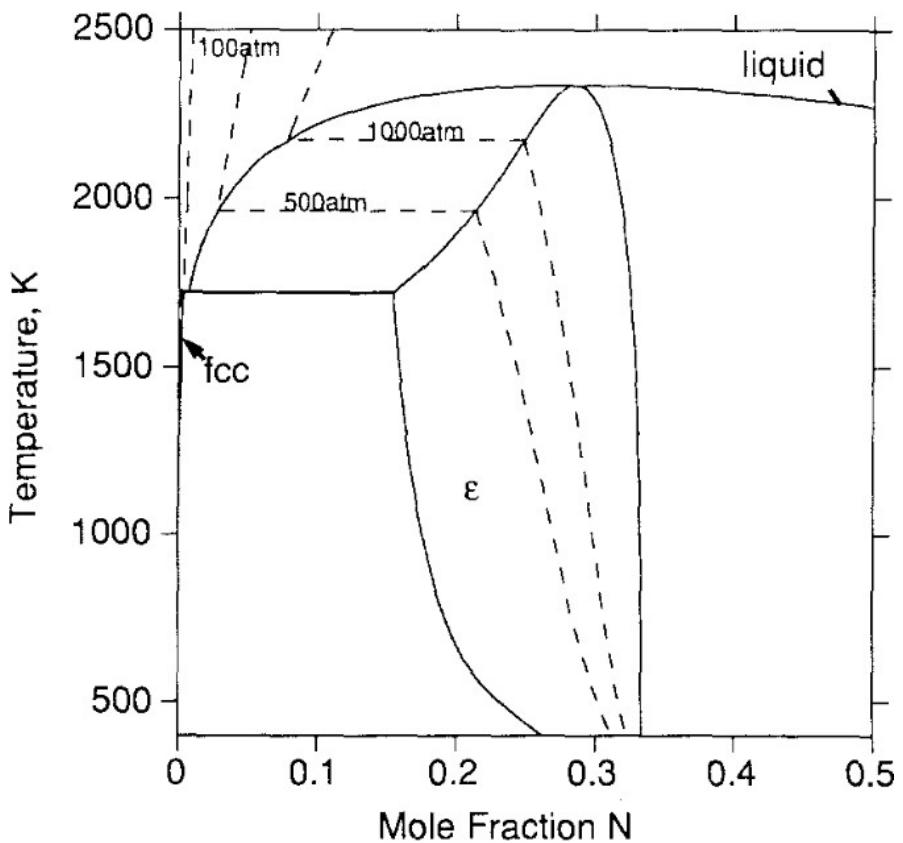


FIGURE 4.4 – Diagramme de phase du binaire Ni-N [124].

1.66 eV pour le site tétraédrique. Mais il n'y analyse pas les interactions métal-azote, et ne présente aucune discussion sur la stabilité des sites.

4.1.4 Solubilité de l'oxygène

Dans la littérature, il y a peu d'information sur la solubilité de l'oxygène dans le nickel pur. Les premières études de solubilité ont pourtant été réalisées dès 1939 par Seybolt [125]. Après avoir oxydé du nickel pur, il a enlevé la couche d'oxyde et analysé chimiquement le substrat à la recherche d'oxygène. Les valeurs de solubilité de l'oxygène de Seybolt ont été, par la suite, utilisées dans des études de perméabilité afin de déterminer la diffusivité de l'oxygène [126, 127]. Plus tard, Alcock et Brown [128], à l'aide d'une méthode thermogravimétrique, ont enregistré la variation de masse d'un échantillon de nickel pur en fonction de la pression

partielle d'oxygène fixée par un mélange CO/CO_2 . Pour déterminer la solubilité dans l'oxygène, ils ont extrapolé leur tracé de gain de masse de l'échantillon en fonction de la pression partielle d'oxygène à la pression de dissociation Ni/NiO.

Park et Altstetter [129] ont utilisé deux techniques électrochimiques pour mesurer la solubilité de l'oxygène dans le nickel. Les résultats de ces deux techniques sont proches et ont permis de donner une expression pour la concentration d'oxygène dans le nickel pur en fonction de la température, un ajustement des fractions molaires sur une loi de Sieverts :

$$(4.2) \quad N[O] = N_o \sqrt{\frac{p_{O_2}}{p_o}} \exp \left[-\frac{E_{sol}}{RT} \right]$$

p_{O_2} est la pression du gaz et E_{sol} est l'énergie de solubilité de l'oxygène (exprimée en kJ/mol). Les valeurs déduites des mesures sont reportées dans le tableau 4.4. Prillieux [130] s'est aussi intéressé à la solubilité de O dans du nickel pur. Il a réalisé ses mesures à la pression Fe/FeO, ce qui correspond à des pressions en oxygène plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que celui de Ni/NiO. À l'équilibre thermodynamiques il a mesuré la fraction molaire de O soit dans des *Rhines pack* soit dans des atmosphères H_2/H_2O , mais avec la même pression partielle d'oxygène dans les deux environnements. Contrairement aux précédents travaux (Seybolt [125]), il n'y a donc pas de couche d'oxyde créée. À partir de ses concentrations, A. Prillieux a calculé l'énergie libre d'excès pour O dans Ni.

La solubilité à l'oxygène mesurée par les différents auteurs à la dissociation Ni/NiO sont présentées dans le tableau 4.4, avec la pression d'équilibre Ni/NiO. Les résultats des études de Seybolt et d'Alcock et Brown ont révélé que la solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la température. En revanche, les valeurs trouvées par Park et Altstetter [129] ont montré que la solubilité de l'oxygène augmentait avec la température. Toutefois, dans toutes les études examinées, la solubilité dans l'oxygène a été mesurée à l'équilibre de la pression de dissociation Ni/NiO qui varie également en fonction de la température. Prillieux a alors montré qu'il est plus pertinent de comparer l'énergie libre de Gibbs d'excès molaire partiel associé à la dissolution de l'oxygène dans Ni. L'excès molaire partiel d'énergie libre de Gibbs est donné par

$$(4.3) \quad G^{xc} = -RT \ln \left[\frac{N[O]}{p_{O_2}^2} \right]$$

Les différentes données (H^{xc} et S^{xc}) sont données dans le tableau 4.4 et sur la figure 4.5.

TABLE 4.4 – Données expérimentales de l'oxygène dans Ni.

Ref.	méthode	H^{xc}	S^{xc}	$G^{xc}(1000K)$
		kJ/mol	J/mol.K	kJ/mol
Gale [131]		-250 ± 1	-159 ± 1	-91
Alcock [128]	thermo-gravimétrie	-251 ± 5	-163 ± 3	-88
Park [129]	électrochimie	-182	-106	-76
Prillieux [130]	RP $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	-259 ± 50 -277 ± 77	-149 ± 37 -164 ± 56	-110 -113

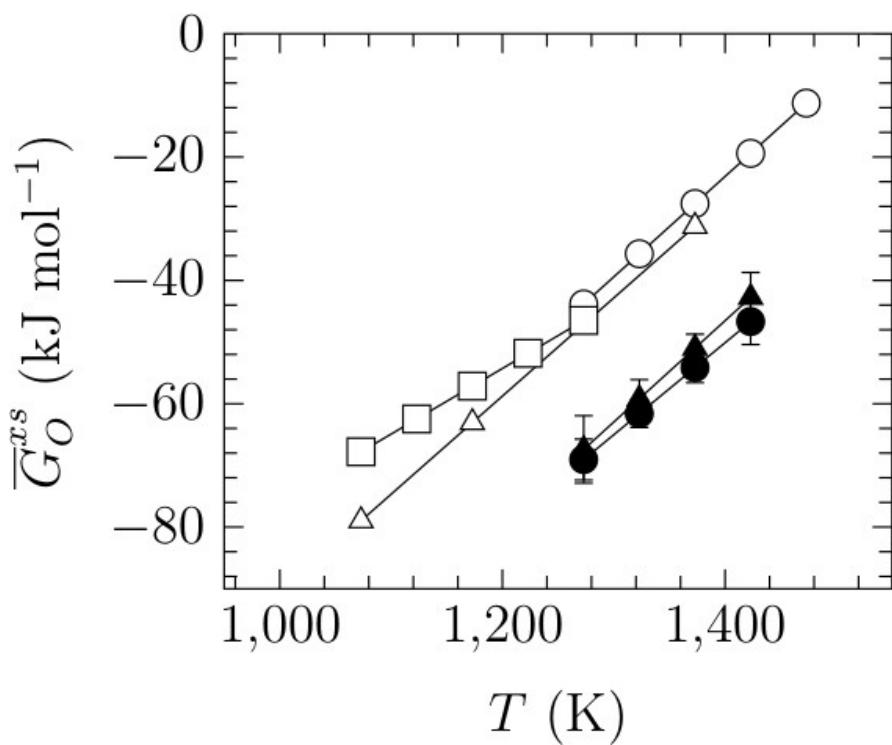


FIGURE 4.5 – Énergie libre d'excès pour O dans Ni pur. Les symboles vides ont été obtenus à la pression d'équilibre Ni/NiO alors que les pleins sont à l'équilibre Fe/FeO [130]. ○ [131], △ [128] et □ [129] , d'après Prillieux [130].

Un diagramme de phase du système Ni-O a été proposé par Neumann [132], où il présente une synthèse des principaux travaux expérimentaux sur le système Ni-O, voir la figure 4.6.

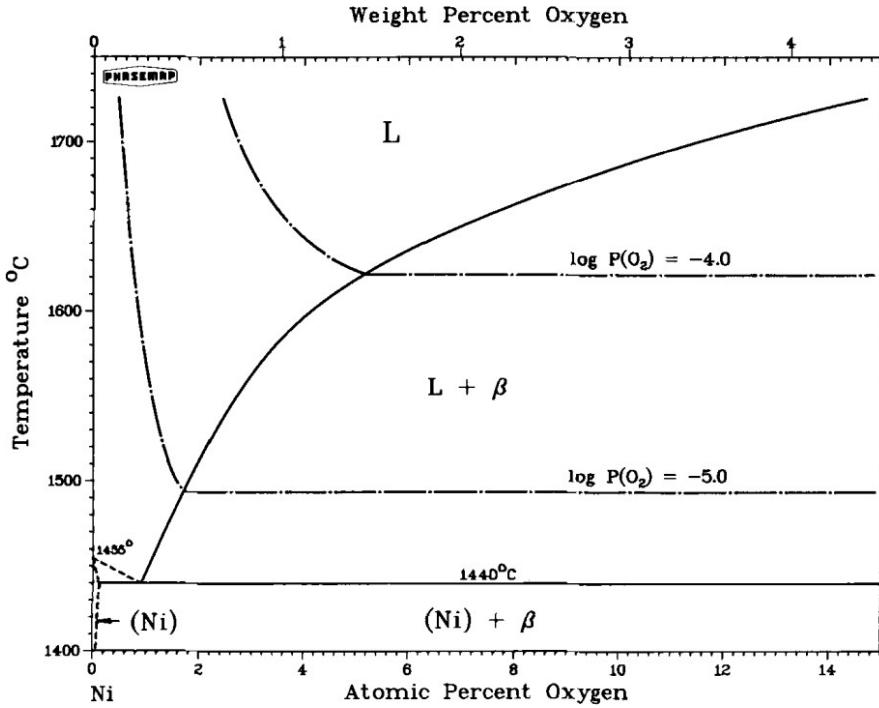


FIGURE 4.6 – Diagramme de phase du binaire Ni-O, d’après Neumann [132]. La pression en O_2 est en bar.

On trouve principalement deux études de l’insertion de O dans Ni au moyen d’approches basées sur la DFT [133, 134], les autres études se sont intéressées à l’adsorption de O sur des surfaces de nickel. Les approches basées sur des potentiels empiriques, en particulier les dernières utilisant des potentiels de type ReaxFF, voir les différents travaux de Garruchet [135, 136, 137], conduisent à des résultats étonnantes : l’oxygène préfère les sites de substitution. Même si, comme nous le verrons plus loin, l’interaction entre l’oxygène et le métal est très forte, et conduit à la formation d’amas, les calculs DFT des espèces seules ne sont pas correctement reproduites par les potentiels empiriques, nous ne présenterons que les résultats DFT.

Megchiche [133] a donc été le premier à étudier l’insertion de l’oxygène dans Ni au moyen de simulations DFT. Les calculs sont effectués à volume constant, au moyen de la fonctionnelle GGA-PW91 [12]. Comme le décrit Vita et Gillan [138] dans le cas de la formation d’une lacune

au sein de l'aluminium, il existe plusieurs définition de l'énergie de formation en fonction que l'on soit à volume constant, pression constante ou à paramètre de maille constant. Des corrections énergétiques doivent être appliquées afin de comparer rigoureusement les résultats sur la plan quantitatif, mais de manière général cela n'est pas fait car les données nécessaire afin d'appliquer ces corrections (évolution de l'énergie en fonction du volume Ω , évolution du volume en fonction de la pression p , bulk modulus B) ne sont pas reportées au sein des différents articles. Par ailleurs, la phase prise comme état de référence pour l'oxygène est l'atome seul pour Megchiche *et. al.* [133] et la molécule pour Fang *et. al.* [134] et nos travaux présentés dans cette thèse. Dans ces 2 phases, l'état électronique fondamental et l'énergie ne sont pas reproduits correctement par l'approche DFT. Enfin, nous devons également garder en mémoire que les énergies mesurées expérimentalement sont des enthalpies le plus souvent à haute température. Pour l'ensemble de ces raisons les comparaisons quantitatives devront être nuancées. Megchiche *et. al.* rapportent que l'oxygène préfère se positionner dans les sites octaédriques, les sites tétraédriques et de substitution étant moins stables.

Fang *et al.* [134] ont également étudié la solubilité de O dans le nickel, ils ont aussi considéré les trois configurations : les sites de substitution, octaédriques et tétraédriques. Ils ont déterminé que le site octaédrique est le site préférentiel d'absorption. Les résultats ont été obtenus au moyen de l'approximation LDA (paramétrisé par Perdew et Zunger [10]), ses résultats (-3.63, -3.28 et -2.31 eV pour le site *o*, *t* et de substitution, en prenant l'oxygène atomique comme état de référence) numériques sont donc moins précis que ceux obtenus en GGA (voir la discussion sur le choix de la GGA en place de la LDA dans les systèmes métalliques). Les résultats de la littérature sont données dans le tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Énergie de solubilité de l'oxygène en sites octaédriques et tétraédriques (en eV).

		octaédrique	tétraédrique
Megchiche [133]	PAW-GGA-PZ91	-2.65 [†]	2.38 [†]
Fang [134]	PAW-LDA-PW81	-3.63 [†]	-3.28 [†]
Connétable [84]	PAW-GGA-PZ91	0.47	0.62

[†] : la référence est l'atome isolé.

4.2 Résultats

4.2.1 Description des sites d'insertion

La structure cubique à faces centrées (qui correspond au groupe d'espace n°225, cF4 ou encore Fm $\bar{3}$ m), dans laquelle l'atome du réseau est localisé en (0,0,0) (position de Wyckoff 4a) admet 2 principaux sites d'insertion : le site octaédrique (que nous noterons *o*) et le site tétraédrique (noté *t*), comme nous pouvons le voir sur l'image 4.7. Ces sites sont associés

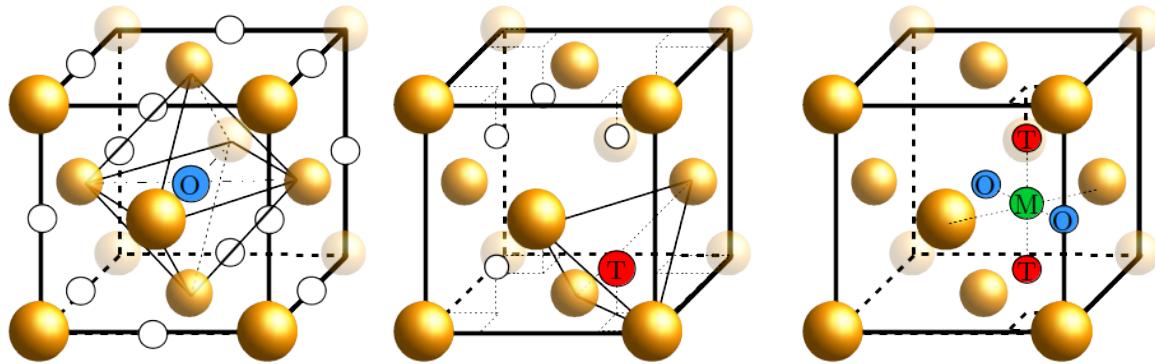


FIGURE 4.7 – Représentation symbolique des sites octaédriques (à gauche) et tétraédriques (au centre) dans la structure cfc, nous avons aussi représenté à droite le site *M*.

respectivement aux positions de Wyckoff 4b et 8c. Chaque atome de nickel possède 1 site octaédrique et 2 sites tétraédriques autour de lui en moyenne. Les positions de ces sites peuvent ainsi être déduites de la position du nickel par une transition (1/2, 1/2, 1/2) pour les sites octaédriques et par (1/4, 1/4, 1/4), (-1/4, -1/4, -1/4) pour les sites tétraédriques. Quand on compare les sites d'insertion dans les cfc à ceux des cubiques centrés, la principale originalité des réseaux cfc réside dans la géométrie des volumes délimités par les sites octaédriques et tétraédriques. Comme on peut le voir sur les figures 4.8, dans les systèmes cubiques centrés, les volumes définis autour des sites octaédriques et tétraédriques sont imbriqués l'un dans l'autre (les sites octaédriques sont très proches des sites tétraédriques) alors que dans les structures cfc, ces mêmes volumes partagent leurs faces et on peut alors pavier le cristal entier en utilisant ces volumes.

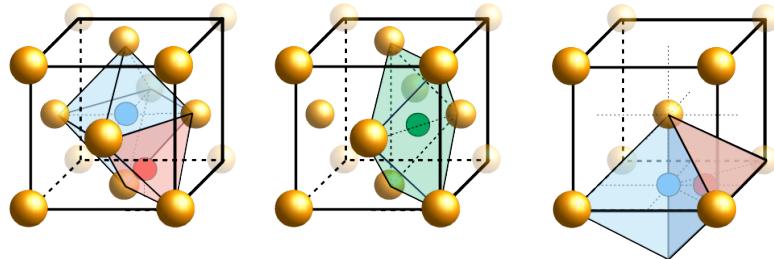


FIGURE 4.8 – Représentation schématique des volumes délimités par un site octaédrique (en bleu) et tétraédrique (en rouge) dans la structure cfc à gauche, et dans la structure cc à droite. Le volume associé au site M (en vert) au sein de la structure cfc est représenté au centre.

En plus de ces deux sites, nous devons ajouter un site que nous noterons M , site que nous avons identifié lors de l'étude des interstitiels dans l'aluminium comme nous le verrons plus loin. Ce site M est localisé au milieu du segment reliant 2 atomes de nickel premiers voisins ($1nn$) , comme on peut le voir sur la figure 4.7 de droite, il se trouve sur les arêtes des volumes délimitant les sites tétraédriques et octaédriques. La position de Wyckoff des sites M est alors $24d$ (donc dégénérés 24 fois par maille cubique ou 6 fois dans la maille primitive). Ces sites se trouvent au milieu de deux sites octaédriques $1nn$ ainsi que de deux sites tétraédriques $1nn$. Le site M est donc à mi-chemin entre 2 sites octaédriques et entre 2 sites tétraédriques. Nous verrons que lorsqu'un atome est positionné en M , il est souvent caractérisé par deux fréquences imaginaires, mais dans certains cas il est stable, comme nous le verrons plus loin.

Nous allons maintenant présenter les résultats traitant de l'insertion des différentes espèces chimiques (H, C, N et O) sur les différents sites. Nous avons étudié l'insertion sur quatre sites : le site de substitution, les sites octaédriques et tétraédriques et le site noté M susmentionné. Nous avons déterminé les grandeurs énergétiques, volumiques, électroniques et vibrationnelles, en essayant de fournir un maximum d'informations concernant la nature des interactions entre l'interstitiel et le métal.

4.2.2 Stabilité à 0 K

La première quantité que nous présentons concerne l'énergie d'insertion. Comme nous l'avons vu dans la revue bibliographique, la position la plus stable pour les espèces étudiées dans le nickel est *toujours* le site octaédrique (site *o*) [42, 84]. Nous allons donc vérifier que nous retrouvons ces résultats et nous déterminerons les énergies d'insertion. Dans nos simulations, nous avons relaxé les forces inter-atomiques et les contraintes exercées sur la boîte de simulations (calculs à pression nulle). Pour caractériser l'insertion dans les sites *o*, *t* et *M*, nous utilisons l'énergie de formation E_f , donnée par :

$$(4.4) \quad E_f[X] = E_o[n.Ni + X] - E_o[n.Ni] - \mu[X]$$

où $E_o[n.Ni + X]$ et $E_o[n.Ni]$ sont les valeurs DFT des super-cellules (contenant n atomes de nickel) avec et sans interstitiels, respectivement. $\mu[X]$ représente le potentiel chimique de l'état de référence de l'atome X . Nous reportons le lecteur à l'annexe A.1 pour le choix fait du calcul de $\mu[X]$. Dans le cas de la substitution, nous devons définir l'énergie d'insertion par :

$$(4.5) \quad E_f[X_{sub}] = E_o[(n-1).Ni + X] - \frac{n-1}{n}E_o[n.Ni] - \mu[X]$$

Qualitativement les énergies de formation obtenues avec la fonctionnelle PBE [13] à 0K, présentées dans le tableau 4.6, sont comparables avec les valeurs obtenues dans les travaux précédents [42, 139, 105, 65, 140, 117]. Tout d'abord, on retrouve le résultat principal que toutes les espèces en insertion ont comme site le plus stable les sites octaédriques. Tout d'abord, nous allons comparer quantitativement nos résultats avec les données de la littérature. La différence en énergie, ΔH , entre les sites *o* et *t* sites, en y incluant l'énergie de point zéro (sur laquelle nous reviendrons un peu plus loin, voir la section 4.2.4), est égale respectivement à 0.34, 1.54, 1.05 et 0.20 eV pour les atomes H, C, N et O. Ces résultats sont en accord avec les travaux précédents : 0.25 eV dans le cas de l'atome d'hydrogène [42, 139, 105, 65], 1.53 eV de carbone [117, 84] et 0.17 eV pour l'oxygène [140], respectivement.

De ces valeurs d'énergie, nous constatons que les atomes d'insertion peuvent se regrouper en 2 catégories :

- i) d'une part les atomes d'hydrogène et d'oxygène, où la différence entre les sites *o* et *t* est faible, c'est-à-dire 0.34 et 0.18 eV ;

TABLE 4.6 – Énergies de formation (E_f , en eV), énergies de point zéro ou *ZPE* (“zero point energy”, en eV) et enthalpies de formation (H_f , en eV). ΔH correspond à la différence en énergie du site i (o , t , M ou en substitution) avec le site o .

X		E_f	<i>ZPE</i>	H_f	ΔH
H	o	0.063	0.005	0.0618	0
	t	0.323	0.084	0.407	0.34
	M	0.814		non stable	0.75
	sub	2.149		non stable	2.09
C	o	0.586	0.089	0.675	0
	t	2.277	-0.057	2.220	1.54
	M	2.167	-0.035	2.201	1.53
	sub	3.630		non stable	3.05
N	o	0.702	0.011	0.713	0
	t	1.762	0.003	1.765	1.05
	M	2.239	-0.032	2.207	1.49
	sub	3.735		non stable	3.73
O	o	0.468	-0.019	0.449	0
	t	0.646	0.004	0.650	0.20
	M	1.265		non stable	0.80
	sub	1.150		non stable	1.04

- ii) d'un autre côté, les atomes de carbone et d'azote qui eux présentent une valeur de ΔH plus grande que 1 eV.

Par la suite, nous reviendrons sur cette classification à partir d'autres grandeurs physiques.

Comme expliqué en introduction, dans une étude préliminaire que nous avons menée sur l'aluminium [141], nous avions trouvé qu'il existait un autre site stable potentiel pour le carbone : la configuration M , représentée sur la figure 4.7. Cette configuration, qui est, comme nous l'avons expliqué, localisé entre deux nickel premiers voisins, est aussi localisée entre deux

sites o et aussi deux sites t . Lorsque nous avons étudié l'insertion des atomes H, C, N, B, et O, dans Al, nous avions constaté que :

- i) dans la majorité des cas, quand l'atome est placé en M , deux des trois fréquences associées à l'atome inséré sont imaginaires, comme illustré sur la figure 4.9 de gauche. Les deux

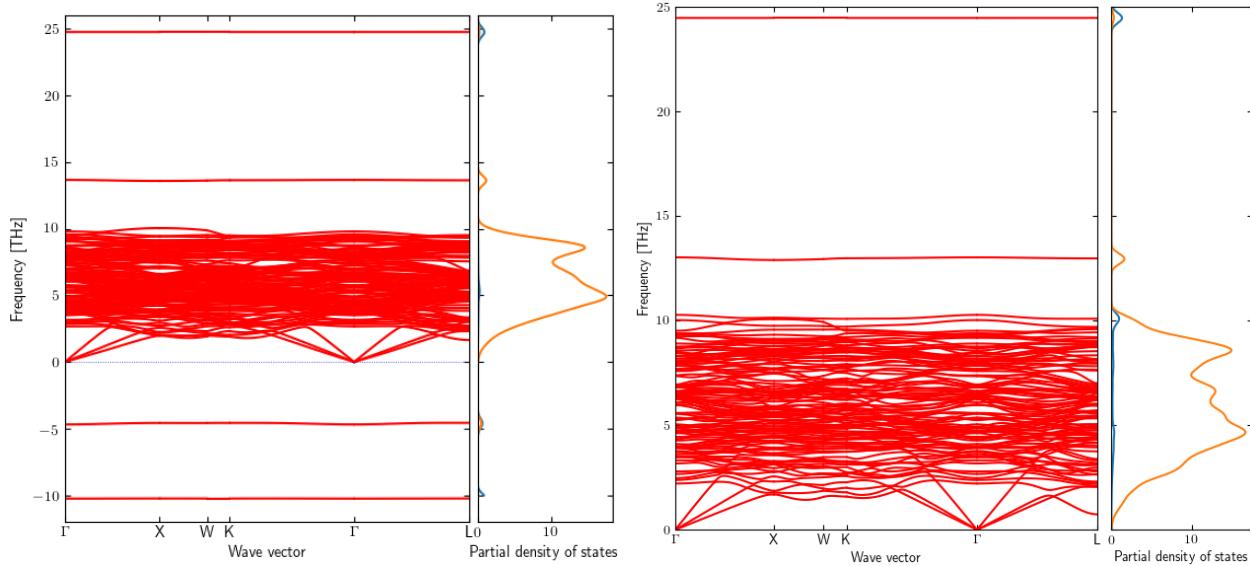


FIGURE 4.9 – Structures de bande de vibration et densité d'état projetée sur chaque type d'atome, associée au site M pour l'azote (à gauche) et le carbone (à droite) dans l'aluminium.

modes imaginaires (ici négatifs pour faciliter la visualisation) sont associés à l'atome inséré, dans le cas de l'azote, comme on peut le voir sur la densité d'états projetée. Le site M est alors un état instable (qui peut être vu comme un état de transition du second ordre lorsque l'atome d'azote veut se déplacer de sites o en sites o). D'un point de vue stabilité, lorsque l'atome X est placé en M , il ne peut bouger : les forces appliquées à X sont en effet nulles. Un calcul "simple" d'insertion ne permet donc pas de statuer quant à sa stabilité absolue. La présence de ces deux modes imaginaires est simple à comprendre : quand l'atome est en M , il a 4 sites premiers voisins : 2 sites t et 2 sites o avec des distances relativement petites. Si l'on bouge un peu l'atome (sous l'effet de la température par exemple), celui-ci va se déplacer et tomber de manière quasi-équiprobable vers ces 4 sites premiers voisins.

- ii) il existait des cas où ce site était stable, comme dans le cas du carbone (voir figure 4.9 de droite) et du bore.

Dans la littérature, on peut retrouver ce résultat, mais souvent de manière cachée ou ignorée. Ainsi dans l'étude de l'hydrogène dans Ni de Wimmer et ses collaborateurs [42], l'étude du paysage énergétique proposée illustre bien ce fait, comme on peut le voir sur la figure 4.10. Ce site correspond à une une configuration, où l'atome peut "tomber" soit en *o*, soit en *t*.

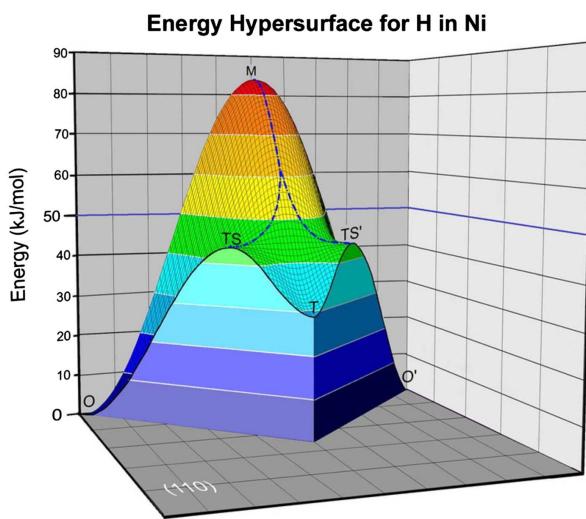


FIGURE 4.10 – Représentation du paysage énergétique de H dans Ni, calcul présenté par Wimmer *et al.*[42].

Par conséquent, nous avons aussi étudié ce site et calculé son énergie d'insertion et ceci pour chaque espèce. Toutes les valeurs énergétiques ont aussi été rapportées dans le tableau 4.6. Comme on peut le constater, d'un point de vue énergétique, les nouveaux résultats ne changent pas les résultats précédents : les sites *M* sont toujours moins stables que les sites octaédriques, ou dit autrement, les sites *o* sont toujours les sites les plus stables. Cependant dans le cas du carbone, l'énergie d'insertion en *M* est plus basse que dans le site *t*, d'environ 100 meV. Néanmoins, dans le cas des atomes de H, O et N, *M* est moins stable que le site *t* d'environ 0.5 eV. À ce stade, aucun argument ne nous permet de confirmer ou non la stabilité de ces sites de prime abord, nous y reviendrons donc dans la section 4.2.4.

Comme expliqué plus haut, nous avons aussi considéré les sites de substitution. On remarque que la substitution est toujours défavorisée énergétiquement. En outre, comme nous le verrons dans la partie suivante et dans les chapitres suivants, les sites du réseau ne sont pas des sites localement stables, les atomes vont se déplacer du site idéal, former une lacune et peut-être des amas.

Les résultats ainsi obtenus, avec les 4 configurations testées, ne changent pas l'idée que l'on se fait de la solubilité des atomes en insertion : nous confirmons toujours qu'à l'échelle atomique, la configuration la plus stable reste toujours le site octaédrique. En outre la différence d'énergie étant relativement importante, thermodynamiquement (même dans le cas de H et O), seuls les sites *o* seront peuplés à basse température (voir discussion plus loin).

Nous allons maintenant comparer quantitativement nos valeurs d'énergies d'insertion avec les valeurs de la littérature. Le premier système, qui nous sert de système de référence, est l'insertion de l'hydrogène dans le nickel. Comme nous l'avons vu en introduction, de nombreux travaux se sont intéressées à ce cas. Nos résultats sur la stabilité sont en excellent accord avec ceux de la littérature, nous retrouvons que la différence entre les sites *o* et *t* est d'environ 0.34 eV. Nous renvoyons à la lecture de la thèse de Y. Wang, 2014 [103] sur ce sujet.

Dans le cas de l'atome de carbone, nous trouvons une valeur d'environ 0.65 eV. Cette valeur est déduite de la valeur donnée dans le tableau 4.6, qui est calculée en prenant en compte comme phase de référence la phase diamant du carbone, en y *soustrayant* la valeur de 0.03 eV qui correspond à la différence d'énergie entre le graphite et le diamant. Cette valeur est en bon accord avec la valeur de solubilité de 0.42–0.49 eV [109].

Pour l'oxygène, on note un très fort désaccord entre la valeur DFT (0.41 eV) et les valeurs expérimentales. En effet expérimentalement, les valeurs sont à prendre dans l'intervalle $[-1.89; -2.53]$ eV [125, 129]. Afin d'essayer d'expliquer ce fort désaccord, nous pouvons faire appel à de nombreuses causes. D'une part l'état de référence (ici la molécule de O_2) est connu pour être mal décrit en DFT. On a en effet une sur-estimations des interactions en GGA dans les systèmes composés d'oxygène. Wang *et al.* [142] ont étudié de manière systématique de nombreux oxydes de métaux de transition et ils ont montré qu'une correction (quasi constante)

d'environ 1.4 eV de l'énergie de la molécule de O_2 permettait de corriger la valeur calculée afin de retrouver la valeur expérimentale de l'énergie de formation des oxydes. Cette valeur associée aux effets de la température sur la valeur du potentiel chimique pourrait réconcilier (au moins partiellement) les valeurs théoriques et expérimentales. Néanmoins, il ne faut pas oublier les résultats que nous présenterons dans la partie 10, dans laquelle nous étudions la formation d'amas. En effet, nous montrons que la formation des amas de type VO_m est largement favorisée et ce même à haute température. Ces résultats pourraient aussi permettre d'expliquer cette différence. Nous reviendrons sur ces résultats quand nous présenterons les valeurs en température en fin de chapitre.

Pour finir, dans le cas de l'azote, étant donné qu'il n'y a pas de données expérimentales en phase solide, il n'y a pas de comparaison directe possible. Néanmoins, comme le montre des observations expérimentales indirectes, la solubilité de N doit être faible dans le nickel. Cela se traduit par une énergie de solubilité élevée, ce qui est en accord avec notre résultat, où nous trouvons une énergie d'insertion de 0.7 eV en o , ce qui est cohérent avec la valeur trouvée par Connétable [84].

4.2.3 Discussion

Nous allons faire une petite discussion concernant le taux d'occupation des différents sites. Quels sont les différents sites d'insertion possibles pour les atomes H, C, N et O? Soit une espèce A en insertion sur les sites octaédriques et les sites tétraédriques. Cette espèce a une énergie de formation $E_f [A, o]$ sur le site octaédrique et une énergie $E_f [A, t]$. La concentration par site du réseau cristallin de A est donc, dans la limite infiniment diluée, donnée par :

$$\begin{aligned} [A] &= \exp\left(-\frac{E_f [A, o]}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{E_f [A, t]}{k_B T}\right) \\ (4.6) \quad &= \exp\left(-\frac{E_f [A, o]}{k_B T}\right) \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{(E_f [A, t] - E_f [A, o])}{k_B T}\right)\right] \\ &= \exp\left(-\frac{E_f [A, o]}{k_B T}\right) \left[1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta E_f [A]}{k_B T}\right)\right] \end{aligned}$$

Pour avoir une contribution des sites tétraédriques de 1 % à 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 Kelvin, la différence d'énergie $\Delta E_f [A]$ doit être égale à 0.0397, 0.0794,

0.1191, 0.1587, 0.1984, 0.2381, 0.2778, 0.3175, 0.3572 et 0.3968 eV.

Si on s'intéresse à la probabilité de former des amas, pour former une paire A_2 , il faut que deux atomes de A se "rencontrent". Or ces 2 atomes A initialement isolés doivent se trouver soit en o ou soit en t . Nous pouvons alors aborder la question de la liaison de 2 atomes A d'un point de vue statistique. Chaque atome A isolé a une probabilité $p_o(A)$ et $p_t(A)$ de se trouver en site o et t , respectivement. Ces probabilités $p_o(A)$ et $p_t(A)$ sont fonction de l'énergie de formation :

$$(4.7) \quad p_o(A) = \frac{\exp\left(-\frac{E_f[A,o]}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_f[A,o]}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{E_f[A,t]}{k_B T}\right)} = \frac{1}{1 + 2 \exp\left(-\frac{\Delta E_f[A]}{k_B T}\right)}$$

$$(4.8) \quad p_t(A) = \frac{2 \exp\left(-\frac{E_f[A,t]}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_f[A,o]}{k_B T}\right) + 2 \exp\left(-\frac{E_f[A,t]}{k_B T}\right)} = \frac{2}{\exp\left(\frac{\Delta E_f[A]}{k_B T}\right) + 2}$$

Si $\Delta E_f[A]$ est positif ($E_f[A,t] > E_f[A,o]$ ce qui est généralement le cas) alors nous vérifions bien que $p_o(A)$ est égale à 1 et que $p_t(A)$ est égale à 0. L'énergie de liaison de la paire A_2 dans la configuration \mathcal{C}_i peut alors s'écrire :

$$(4.9) \quad \begin{aligned} E_l[A_2(\mathcal{C}_i)] &= E_f[A_2(\mathcal{C}_i)] - p_o(A)^2 (2E_f[A,o]) - p_t(A)^2 (2E_f[A,t]) \\ &\quad - 2p_o(A)p_t(A) (E_f[A,o] + E_f[A,t]) \end{aligned}$$

La définition de l'énergie de liaison devient importante lorsque la différence d'énergie de formation $\Delta E_f[A]$ est faible et que nous considérons des températures élevées.

Ainsi dans le cas de H et O, les différences d'énergies $\Delta E_f[X]$ sont égales à 0.260 et 0.158 eV. La concentration en H et O en site t dépasse 1 % lorsque la température atteint 571 et 345 K, respectivement. Les 20 % sont atteints dès 1450 et 880 Kelvin pour H et O respectivement.³ On constate que si pour l'hydrogène il est peu important de tenir compte du site t , dans le cas de l'oxygène et ce pour des températures relativement "basses", l'oxygène se trouvera dans les sites octa- et tétraédriques.

En ce qui concerne le carbone, les formules permettant de déterminer les probabilités de présence en o et en M sont très similaires et s'obtiennent de la même manière que pour

3. Cette discussion a été réalisée sans correction vibrationnelle (ZPE) et avec les paramètres énergétiques pris à 0 K.

obtenir les probabilités de présence en o et t . La différence d'énergie de formation $E_f[C]$ pour C est égale à 1.604 eV. Il découle alors que $p_M(C)$ devient supérieure à 1 % pour des températures supérieures à 2915 K, températures au-delà du point de fusion qui est de 1726 K (voir chapitre 3), donc on constate que ce site ne sera jamais rempli pour les températures qui nous intéressent (en dessous de la température du point de fusion).

Concernant l'azote, le fait que celui-ci soit stable sur trois sites implique de considérer ces 3 sites au lieu de 2. La probabilité de présence de N en site o descend en dessous de 99 % pour des températures là aussi largement supérieures au point de fusion.

4.2.4 Propriétés vibrationnelles

Après avoir étudié l'énergie d'insertion, nous allons maintenant discuter de la stabilité des atomes dans les différents sites d'insertion (substitution compris). Nous avons donc pour cela analysé avec attention les propriétés vibrationnelles de chaque configuration. Comme expliqué dans le précédent chapitre 3.1.7, pour déterminer les propriétés vibrationnelles nous avons besoin des constantes de force inter-atomiques (IFC). Nous les avons donc calculées au moyen du code *phonopy* [39]. Les calculs ont été réalisés sur des mailles contenant 32 atomes (super-cellules $2 \times 2 \times 2$), l'utilisation de super-mailles plus grandes est très difficile pour des raisons de coût numérique.

Les différentes structures de bande de vibration ($vBAND$) ont été représentés sur les figures 4.11 et 4.12 : chaque atome dans les sites o , t , M . Comme nous l'avons expliqué plus haut, lorsque les branches de vibration sont toutes positives, la configuration peut être considérée comme stable, sinon la configuration est instable. Lorsque des fréquences imaginaires sont associées à l'élément interstitiel, avec une dégénérescence de 1, la configuration devrait probablement être proche d'un état de transition du premier ordre (pour l'atome X), et quand la dégénérescence est de deux ou trois, la configuration ne remplit pas les conditions pour être un état de transition de premier ordre et est instable.

La première remarque concerne les sites de substitution, dont nous avons représenté les $vBAND$ sur la figure 4.13. Nous constatons que lorsque l'atome est placé dans un site du réseau à la place du nickel, on observe toujours 3 fréquences de vibration imaginaires. L'analyse des

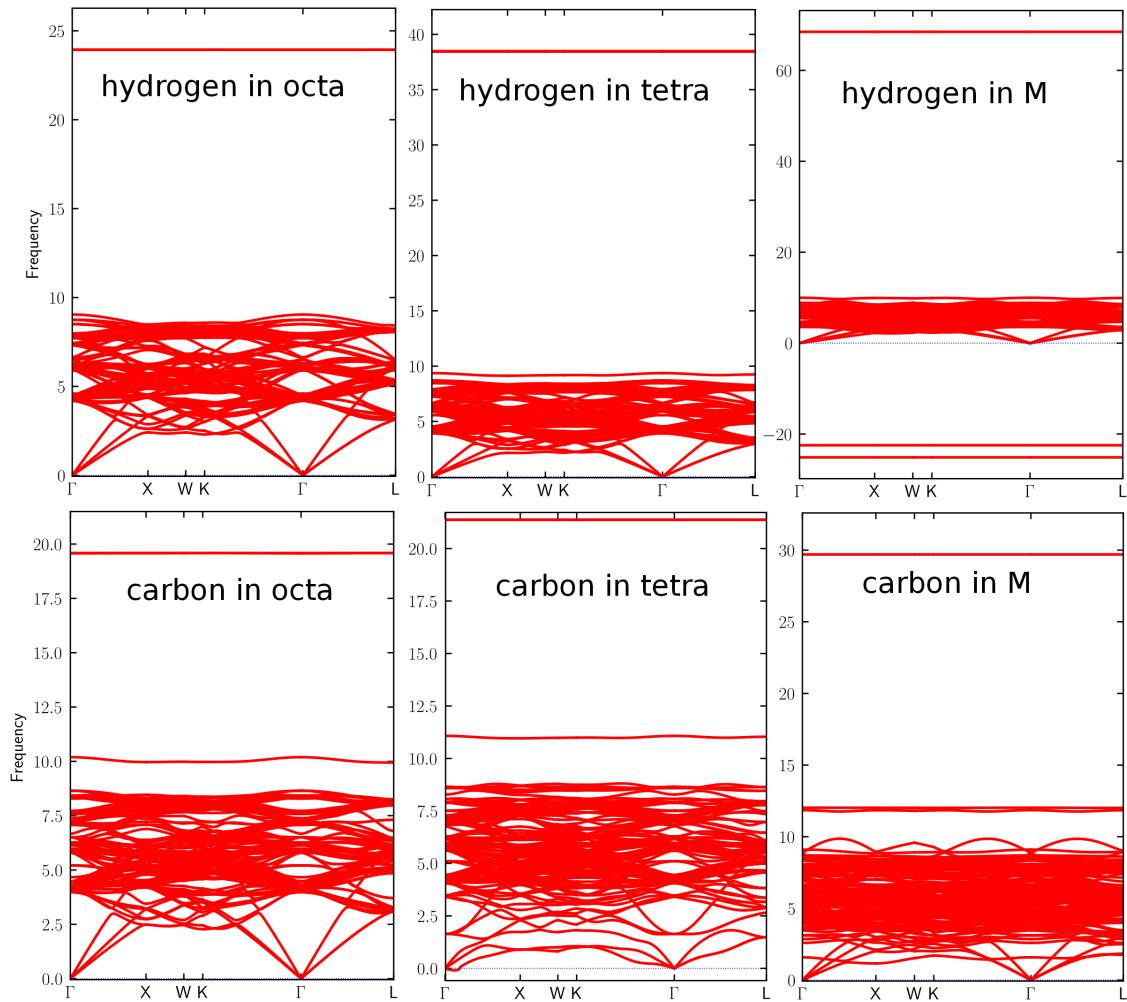


FIGURE 4.11 – Structures de bande de vibration (*vBAND*) pour les sites d’insertion : de haut en bas nous avons représenté les atomes de H et C, et de gauche à droite pour les sites *o*, *t* et *M*. Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires.

vecteurs propres associés à ces modes imaginaires montre que la principale contribution est associée à l’atome *X* substitué. Ces configurations sont donc instables.

Des autres *vBAND* (figures 4.11 et 4.12), nous déduisons ensuite que pour les atomes d’azote, tous les sites sont stables, même les sites *M*. Dans le cas du carbone, alors que les sites *M* et *o* sont stables, on observe néanmoins une anomalie quand il est placé en *t*. En

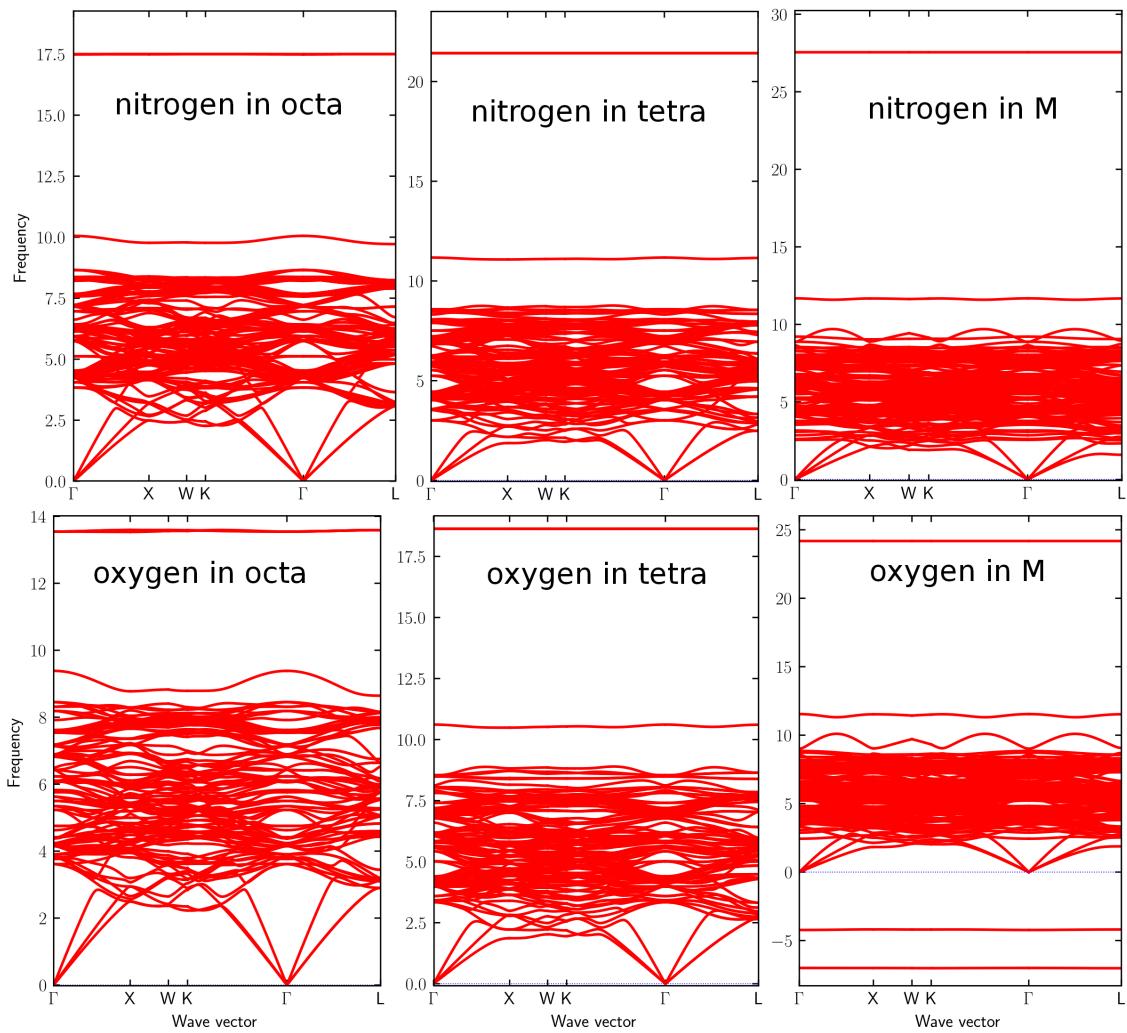


FIGURE 4.12 – Structures de bande de vibration (*vBAND*) pour les sites d’insertion : de haut en bas nous avons représenté les atomes de N et O, et de gauche à droite pour les sites *o*, *t* et *M*. Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires.

effet, lorsque l’on place un atome de carbone dans un site *t*, la *vBAND* présente une petite instabilité acoustique dans la direction Γ -*X*, comme on peut mieux le voir sur la figure 4.14. Afin de confirmer ce résultat, nous avons conduit des tests supplémentaires sur une supercellule plus grande ($3 \times 3 \times 3$), ainsi que des tests de convergence. Nous retrouvons à chaque fois cette instabilité acoustique. Ces résultats suggèrent donc que lorsqu’un carbone se trouve dans

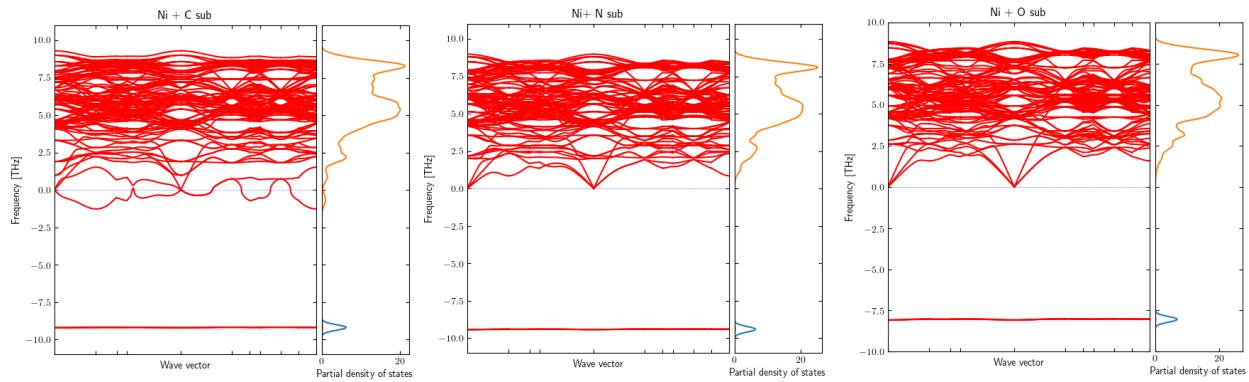


FIGURE 4.13 – Structures de bande de vibration (*vBAND*) pour atomes en substitution : de gauche à droite C, N et O. Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires (trois fois dégénérées), et sont associées aux modes de l'atome substitué.

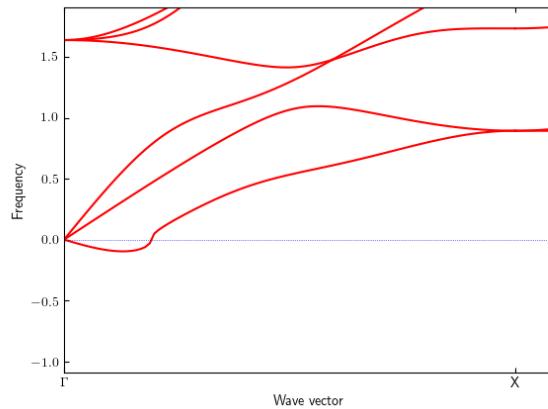


FIGURE 4.14 – Zoom sur l'instabilité de vibration de C dans les sites tétraédriques dans Ni.

un site t , la structure devient instable. D'un point de vue mécanique, les branches acoustiques sont liées à la vitesse de propagation du son dans les systèmes et peuvent donc être utilisées pour calculer les constantes élastiques (qui sont reliées aux pentes des branches acoustiques), C_{ij} , voir par exemple l'article de Connétable [143]. Dans les systèmes cubiques, un des critères de stabilité d'une phase est que toutes les valeurs de C_{ij} doivent être positives. Nous avons

donc calculé directement ces C_{ij} au moyen d'une autre approche, en calculant directement les constantes élastiques. Nous avons donc appliqué une déformation (de type cisaillement) sur une super-maille de nickel contenant 1 carbone en site tétraédrique. Nous trouvons une valeur négative pour C_{44} . Des simulations complémentaires ont ensuite été menées pour chercher d'autres positions stables autour des sites t , sans succès. Quand l'atome de carbone est poussé (aléatoirement) un peu hors du site t , soit vers le site M ou le site o , il tombe toujours dans une de ces positions. Le site t n'est donc pas un minimum local pour le carbone. Ce résultat n'est pas en contradiction avec les résultats obtenus lors de l'étude des mécanismes de diffusion présentés dans la littérature [117, 84]. Dans ces études l'état de transition pour le chemin $o-t$ est systématiquement observé très près du site t . Une approche trop rapide peut donc faire croire que t est stable et biaiser le résultat d'un calcul NEB.

Pour finir, dans le cas des atomes H et O, seuls les sites t et o sont stables. Il y a deux vibrations imaginaires lorsqu'ils sont placés dans les sites M , fréquences qui sont toujours associées aux éléments interstitiels.

À ce stade, nous concluons que, pour les atomes H et O, les sites o et t sont les positions stables, pour l'azote il y a trois configurations stables, et pour les atomes C, seuls M et o sont des positions stables.

À partir des fréquences de vibration, nous avons calculé les énergies du point zéro (ZPE) en considérant les molécules pour les atomes H, N et O, et le diamant pour le carbone comme états de référence (voir Annexe A.1) :

$$(4.10) \quad ZPE = F_{vib}[n.Ni + X] - F_{vib}[n.Ni] - F_{vib}[X_{ref}]$$

où F_{vib} est l'enthalpie de vibration :

$$(4.11) \quad F_{vib} = k_B T \sum_{\nu=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} n(\nu, \mathbf{q}) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega_{\nu, \mathbf{q}}}{2k_B T} \right) \right] d\mathbf{q}$$

$\omega_{\nu, \mathbf{q}}$ sont les fréquences de vibration du mode ν et de longueur d'onde \mathbf{q} . Les fréquences sont calculées pour une boite de simulation typique $2 \times 2 \times 2$, c'est-à-dire cela revient à calculer les 96 ou 99 modes de vibration.⁴ Les valeurs ZPE sont données dans le tableau 4.7. À l'exception

4. La somme est ici réalisée sur les modes de vibration *réels* (ou positifs).

des atomes H, la *ZPE* est faible par rapport à l'énergie de solubilité. Dans tous les cas étudiés, la ZPE ne modifie pas la stabilité relative des sites, contrairement au cas de l'hydrogène dans Al [144, 141].

La dernière information que nous avons réussie à extraire à partir des excitations de phonon, est le déplacement carré moyen (noté \bar{d}_T) des atomes X dans chaque site en fonction de la température. Cette grandeur peut être calculée au moyen de l'équation suivante :

$$(4.12) \quad \bar{d}_T = \langle |u^\alpha(jl, t)|^2 \rangle = \frac{\hbar}{2Nm_j} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \frac{(1 + 2n_\nu(\mathbf{q}, T))|\epsilon_\nu^\alpha(j, \mathbf{q})|^2}{\omega_{\nu, \mathbf{q}}}$$

où j et l sont les indices du j^{ieme} atome dans la cellule l , α une direction cristallographique, m est la masse atomique, N le nombre de super-cellules, \mathbf{q} est le vecteur d'onde, ν est l'index du mode de vibration. $\epsilon_\nu(j, \mathbf{q})$ est le vecteur de polarisation de l'atome j et de la bande ν en \mathbf{q} . \hat{a}^\dagger et \hat{a} sont les opérateurs de création et d'annihilation de phonon. $n(\mathbf{q}, T)$ est la distribution de Boson des phonons donnée par :

$$(4.13) \quad n_\nu(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega_\nu(\mathbf{q})/k_B T) - 1}$$

T est la température et k_B la constante de Boltzmann. L'équation est calculée en utilisant les relations de commutation des opérateurs de création et d'annihilation :

$$(4.14) \quad \begin{aligned} [\hat{a}_\nu(\mathbf{q}), \hat{a}_{\nu'}^\dagger(\mathbf{q}')] &= \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')\delta_{\nu\nu'}, \\ [\hat{a}_\nu(\mathbf{q}), \hat{a}_{\nu'}(\mathbf{q}')] &= 0 = [\hat{a}_\nu^\dagger(\mathbf{q}), \hat{a}_{\nu'}^\dagger(\mathbf{q}')], \\ \langle |\hat{a}_\nu(\mathbf{q})\hat{a}_{\nu'}(\mathbf{q}')| \rangle &= 0 = \langle |\hat{a}_\nu^\dagger(\mathbf{q})\hat{a}_{\nu'}^\dagger(\mathbf{q}')| \rangle. \end{aligned}$$

Nous avons choisi de calculer \bar{d}_T le long des directions cristallographiques (ici [010]) pour les sites o et t et le-long des directions [010] et [101] pour les sites M . Nous avons représenté sur la figure 4.15 un exemple de résultat obtenu pour l'oxygène en site octaédrique. Le déplacement carré moyen permet donc d'évaluer le déplacement moyen de X à différentes températures (0 et 1200 K, calculés à partir de l'IFC déterminée à 0K), voir tableau 4.7. On constate que \bar{d}_T est plus petit dans les sites o que dans les sites t . Ce résultat est en accord avec le fait que les fréquences des atomes X dans les sites t sont en effet toujours plus élevées en énergie que

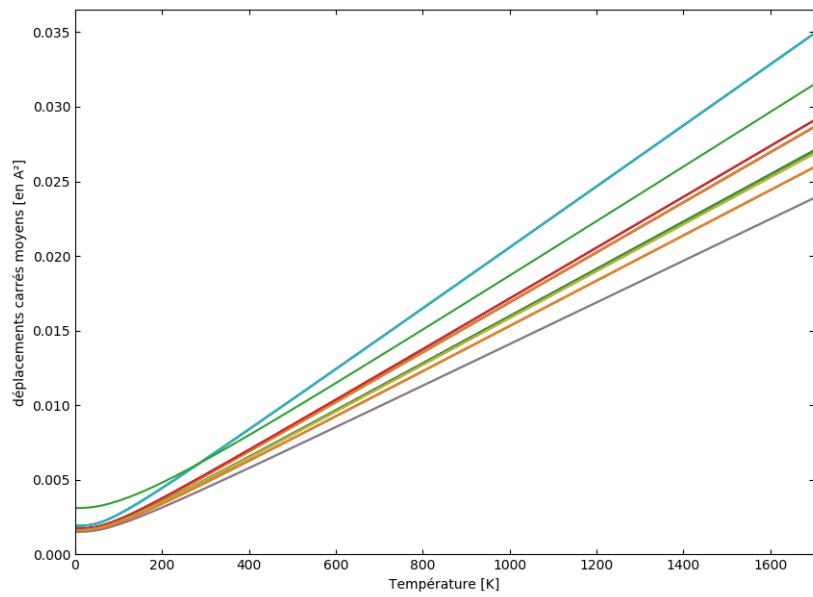


FIGURE 4.15 – Exemple de calcul de déplacements carrés moyens (\bar{d}_T unités en \AA^2) de tous les atomes de la boîte de simulation contenant 32 atomes de Ni et un atome de O en site octaédrique en fonction de la température. Chaque courbe représente le déplacement carrés moyens d'un atome de la boîte dans la direction désirée.

celles des sites *o* (voir figures 4.11 et 4.12). Les volumes induits par les vibrations dans les sites *o* et *t* sont donc petits ($< 0.1 \text{\AA}^3$), et ceci même à des températures élevées, et sont plus petits que le volume de formation (voir ci-dessous). Les cas les plus intéressants sont pour les sites *M*. Les vibrations des atomes de N et de C à 1200 K dans *M* induisent un déplacement relativement grand, environ 0.2-0.3 \AA , le long des directions perpendiculaires aux liaisons Ni-Ni ([010] par exemple). En anticipant sur les résultats liés à la diffusion, nous pouvons comparer ici ces déplacements “thermiques” à la position des états de transition le long des chemins *o-M* ou *t-M*. La distance séparant la position de l’état de transition et les sites *M* est petite, environ 0.2 \AA . On peut donc raisonnablement penser que les atomes de carbone et d’azote ne resteront pas dans les sites *M* à haute température. Les sites *M* pourraient donc être considérés comme étant des sites “instables” à haute température.

TABLE 4.7 – $\bar{d}_T[X]$ (en Å) est le déplacement carré moyen de l'atome X dans ses sites stables calculé à 0K et à 1200K, et pour la direction [010] pour tous les sites, et pour les directions [010] et [101] pour les sites M .

X		$\bar{d}_0[X]$	$\bar{d}_{1200}[X]$
H	<i>o</i>	0.15	0.26
	<i>t</i>	0.12	0.21
	<i>M</i>	non stable	
	sub	non stable	
C	<i>o</i>	0.05	0.14
	<i>t</i>	-	-
	<i>M</i>	0.06/0.12	0.18/0.12
	sub	non stable	
N	<i>o</i>	0.05	0.13
	<i>t</i>	0.06	0.19
	<i>M</i>	0.08/0.09	0.30/0.12
	sub	non stable	
O	<i>o</i>	0.06	0.16
	<i>t</i>	0.05	0.17
	<i>M</i>	non stable	
	sub	non stable	

4.2.5 Effet de la relaxation sur la stabilité

Après avoir étudié la stabilité, nous allons désormais nous intéresser aux interactions entre l'atome inséré et le réseau. Nous allons commencer par discuter des effets liés à la distorsion ou aux effets stériques. Les effets stériques lors de l'insertion peuvent être quantifiés en analysant les distorsions locales et les volumes. À cet égard nous avons à notre disposition différentes grandeurs possibles :

- i) Ω_s , le volume d'un site d'insertion, qui est dans notre cas le volume du site octaédrique,

tétraédrique et M qui sont représentés sur la figure 4.8. Les valeurs des volumes d’insertion en site o , t et M sont respectivement de 7.30, 3.65 et 7.30 \AA^3 .

- ii) Ω_f qui est le volume de formation. On le calcule au moyen de la formule ci-après :

$$(4.15) \quad \Omega_f = V[N \cdot Ni + X] - V[N \cdot Ni]$$

où les $V[Y]$ sont les volumes du système avec et sans impureté. Ce volume est associé à l’effet global de l’insertion sur la boîte de simulation ;

- iii) δV_{voro} qui correspond à la différence de volume de Voronoï [33] du site i lorsque celui-ci est rempli et le volume de Voronoï lorsque le site est vide ;
iv) $\Delta\mathcal{V}$ qui est la différence entre Ω_f et δV_{voro} .

Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.8.

TABLE 4.8 – Charge de Bader (\mathcal{B}_C , en unité d’électron). Entre parenthèses, nous avons reporté la charge utilisée dans le pseudo-potentiel de chaque atome X . Volume de formation (Ω_f) et de Voronoï (\mathcal{V}_{voro} en \AA^3), et différence entre le volume de formation et le volume de Voronoï $\Delta\mathcal{V}$ (en \AA^3). Les volumes de Voronoï des sites libres o , t et M sont égaux à 5.44, 5.76 et 5.72 \AA^3 , respectivement.

	conf.	Ω_f	$\delta\mathcal{V}_{voro}$	$\Delta\mathcal{V}$
H	o	0.93	0.37	0.56
	t	2.43	0.91	1.52
C	o	2.24	0.90	1.34
	t	6.34	2.21	4.13
	M	6.11	1.28	4.83
O	o	7.31	1.54	5.77
	t	14.08	2.70	11.38
N	o	4.87	0.87	4.00
	t	7.55	2.15	5.40
	M	6.31	1.28	5.03

Les volumes de formation (Ω_f) sont respectivement égaux à 0.93, 2.24, 4.87 et 7.31 Å³ pour les atomes de H, C, N et O dans les sites *o*. On constate, comme attendu, que Ω_f augmente avec la taille de l'atome interstitiel (si l'on considère par exemple les rayons atomiques). On peut faire la même remarque en ce qui concerne les sites *t* et *M*. Cependant on peut noter que les valeurs de Ω_f , pour H et C, sont plus de deux fois plus grandes dans les sites *t* que pour les sites *o*. Ceci suggère une plus forte distorsion lorsque H et C sont en sites *t* que lorsqu'ils sont en site *o*. En première approximation, nous pouvons relier ce résultat avec le fait que les sites *o* ont un plus grand volume d'insertion que les sites *t*, l'insertion y est donc plus facile. L'analyse des effets stériques montre que, du carbone à l'oxygène, la distorsion devient de plus en plus forte, ce qui se traduit par une réduction de la stabilité. Nous constatons aussi que lorsque les atomes de carbone ou d'azote sont en *M*, le volume de formation est plus petit que celui des sites *t*. Cela peut s'expliquer également par le fait que le volume du site d'insertion *M* est plus grand que celui du site *t*.

L'évolution du volume de Voronoï, \mathcal{V} , qui permet de quantifier les distorsions locales, suit la même tendance. Afin de l'analyser, nous avons calculé une autre grandeur, $\delta\mathcal{V}$, qui correspond à la différence de volumes de Voronoï lorsque le site est rempli et lorsqu'il est vide. Pour calculer le volume vide, nous avons optimisé la structure sans défaut, inséré l'atome et juste calculé le volume sans relaxer les forces et la boîte de simulation. Les volumes des volumes de Voronoï des sites “vides” *o*, *t* et *M* sont respectivement égaux à 5.44, 5.76 et 5.72 Å³. Une remarque particulière doit être faite concernant les valeurs de \mathcal{V} . Les volumes de Voronoï les plus grands ne correspondent pas aux sites octaédriques mais aux sites tétraédriques. En effet, \mathcal{V} qui est calculé en prenant en compte les distances entre les atomes premiers voisins, est déterminé pour des configurations qui sont fortement anisotropes (comme dans le cas du site *M*). $\delta\mathcal{V}$ pour les sites *o* est donc égal à 0.4, 0.9, 0.9 et 1.5 Å³ pour les atomes de H, C, N et O. L'augmentation de $\delta\mathcal{V}$ avec la taille des interstitiels est en accord avec l'augmentation des distorsions locales, en liaison avec la taille de l'interstitiel. Une analyse similaire peut être faite concernant les sites *t* et *M*. Pour finir, il y a une faible différence entre les volumes de C et N, ce qui donne un argument fort en faveur d'un comportement similaire de ces deux éléments dans Ni.

Nous allons discuter de la dernière grandeur calculée, $\Delta\mathcal{V}$. La différence, $\Delta\mathcal{V}$, entre le volume de formation Ω_f et de Voronoï $\delta\mathcal{V}$, dont les valeurs sont résumées dans le tableau 4.10, peut être associée à la déformation non locale, ou encore à la déformation au-delà des atomes premiers voisins. Elle est respectivement égale à 60, 60, 82 et 79 % de la valeur de Ω_f pour H, C, N et O dans les sites octaédriques. Ainsi cette augmentation de déformation ne peut pas être reliée à la seule augmentation de la taille de l'atome, ce qui laisse supposer que les interactions électroniques participe fortement à cet effet.

4.2.6 Transferts de charge

Les effets de l'insertion sur les propriétés électroniques et magnétiques du métal, ainsi que sur les transferts de charge sont maintenant discutés. La première grandeur que nous allons regarder concerne le transfert de charge caractérisé par les charges de Bader [145]. Les valeurs sont résumées dans le tableau 4.9.

On constate qu'en dehors de l'atome d'hydrogène, qui présente un faible transfert de charge ($B_C - e$, où e est la charge de l'atome dans sa configuration atomique) d'environ 0.3, les atomes dans les sites o attirent une part non négligeable de la charge des atomes de nickel en premiers voisins (Ni 1NN). Le transfert de charge est ainsi égal à +0.9, +1.0 et +1.1 e pour les atomes de C, N et O. La diminution de la charge des atomes de Ni 1nn est presque plus forte dans le cas du carbone dans les sites o que dans les sites t or M , mais plus faible dans le cas des atomes d'oxygène qui occupent les sites o ou t . Dans le cas des atomes de N, occupant les sites o et t , ce transfert de charge est identique. Ce résultat semble donc en contradiction avec l'électronégativité croissante des atomes de C à O.

Afin de compléter ces résultats, nous avons représenté sur la figure 4.16, les courbes de niveaux du transfert de charge, $\Delta\rho$, lorsque les sites o , t et M sont remplis par une impureté, c'est-à-dire :

$$(4.16) \quad \Delta\rho = \rho[\text{bulk} + X] - \rho[\text{bulk}] - \rho[X]$$

où $\rho[Y]$ sont les densités de charges DFT du système Y .

En comparant les différences de densité de charge entre les espèces pour un site donné (o

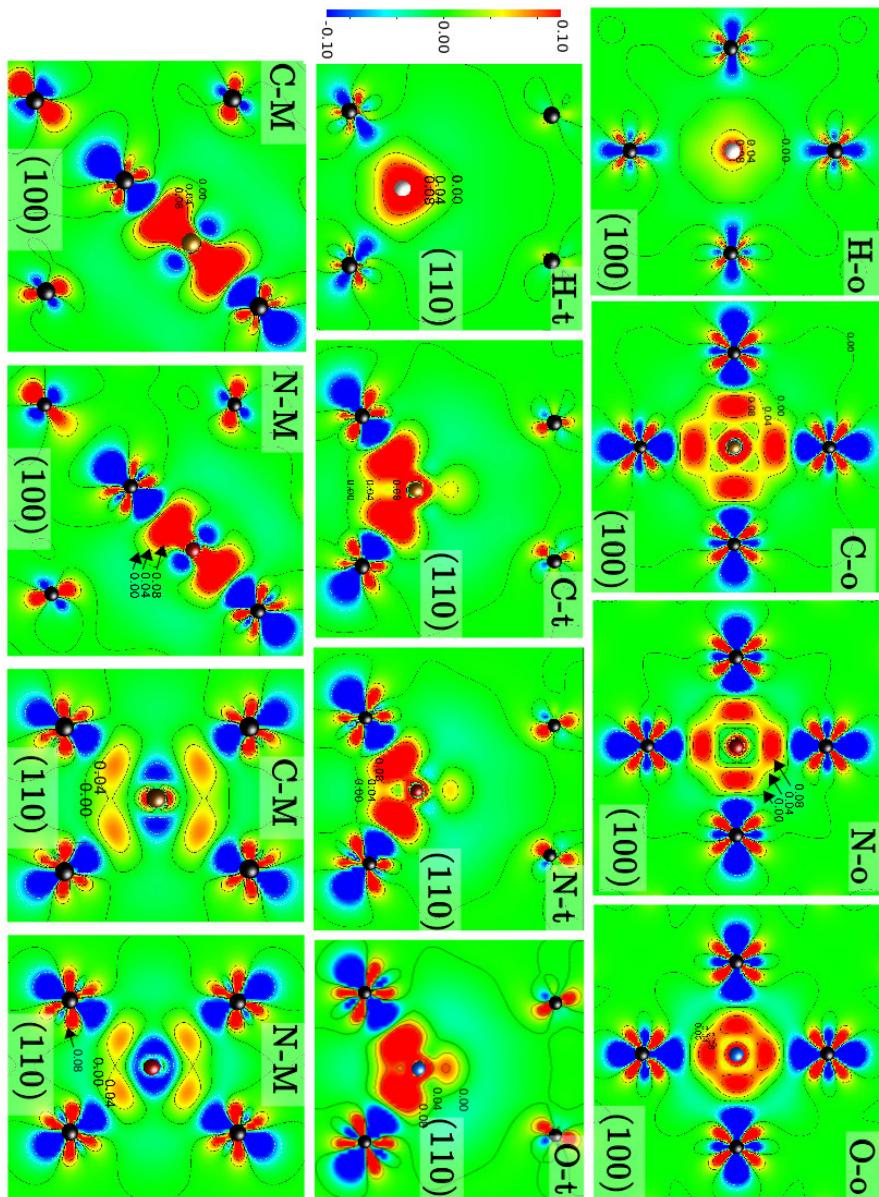


FIGURE 4.16 – Tracé des contours de densité de charge, $\Delta\rho$, lorsque les sites sont remplis : pour les atomes de H (sphère blanche), C (sphère marron), N (sphère rouge) et O (sphère bleue) dans leurs configurations stables. Les atomes de nickel sont représentés par des sphères noires. Nous avons utilisé la même échelle pour tous les tracés.

et t), on constate que les distributions $\Delta\rho$ sont très similaires. La principale différence réside dans la portée de ce transfert de charge, qui est plus forte et plus localisée pour les atomes O que pour les atomes d'azote et de carbone. Ce résultat est en accord avec l'analyse que nous avons faite des charges de Bader. Ce transfert de charge est néanmoins différent pour les atomes d'hydrogène. Il est non seulement significativement plus faible que pour les autres atomes, mais on peut observer qu'il est fortement isotrope et à courte distance. La forme de ce transfert de charge est proche d'une sphère pour les sites o et t , forme qui est comparable et compatible avec la forme des orbitales s de l'atome d'hydrogène.

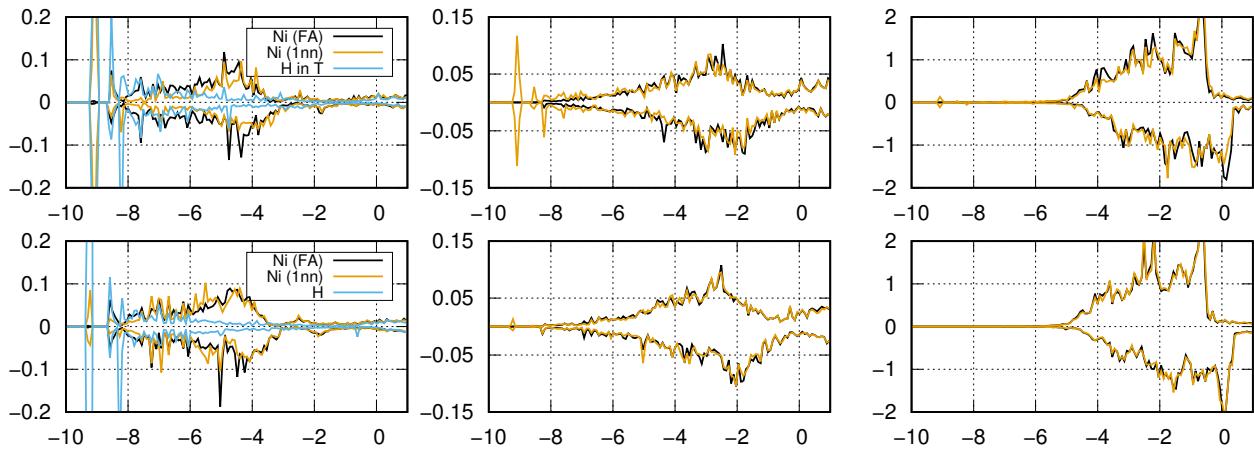
En ce qui concerne les sites M , l'accumulation de charge est légèrement plus forte pour les atomes de carbone que pour les atomes N et a la forme d'orbitales de type p . Les atomes C, N et O forment donc des liaisons avec les atomes de nickel premiers voisins. On peut donc s'attendre à ce que ces éléments augmentent/modifient les propriétés mécaniques du nickel. On peut aussi constater que, comme prévu, dans les sites M , les atomes forment des liens solides avec les atomes de Ni en 1NN.

Pour en terminer avec cette analyse, on peut observer la présence d'un léger anneau de charge “négatif” autour du site interstitiel (zone bleutée), anneau qui est plus présent lorsque la valence de l'atome inséré augmente (de C à O) dans les sites o . Il est peut-être associé à une liaison de type covalente entre l'atome X et le métal, en particulier dans le cas de l'oxygène.

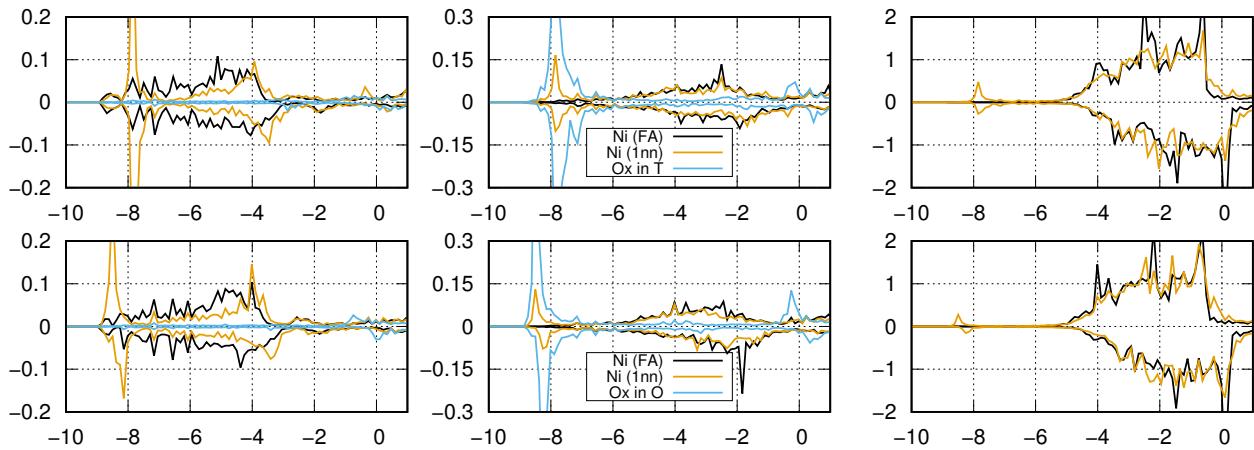
4.2.7 Densités d'état électronique

La seconde information, que l'on peut extraire simplement des simulations DFT, est la densité d'états électroniques ($eDOS$). Elles fournissent des informations complémentaires concernant la stabilité relative des sites et permettent de mettre en évidence la nature des liens entre les atomes. Les $eDOS$ des espèces interstitielles projetées sur les orbites s , p et d sont affichées sur les figures 4.17, 4.18 et 4.19. Le système étant magnétique, nous avons dissocié les effets de spin en représentant les contributions spins “up” et “down”.

Dans le cas des atomes de H (voir figures 4.17a), on constate (i) qu'il y a peu de changements dans la $eDOS$ au voisinage du niveau de Fermi (ε_F) (ii) et que l'hybridation entre les états de H et de Ni sont localisés à environ [-9 ; -8] eV en dessous de ε_F . On notera aussi la



(a) eDOS avec un atome de H dans un site t (au-dessus) ou o (au-dessous).



(b) eDOS with an O atom in t site (top) and o site (bottom).

FIGURE 4.17 – *eDOS* des atomes de H et O dans les sites o , t et M . Les lignes bleues représentent la *eDOS* de l’interstitiel, les lignes jaunes les contributions des atomes de Ni 1NN de l’atome X , et les lignes noires représentent la contribution des autres atomes. Les *eDOS* sont projetées respectivement sur les orbitales s (tracés à gauche), les orbitales p (au centre) et les orbitales d (à droite). La contribution positive (respectivement négative) correspond au spin up (resp. down). Le niveau de Fermi est en 0.

présence de nouveaux pics dans les *eDOS* des orbitales d , p et s de Ni là où les orbitales s de H sont présentes. Ce résultat est en accord avec ceux des transferts de charge (voir figure 4.16).

Dans le cas des sites t , les états d des atomes de Ni 1NN sont fortement modifiés autour de ε_F (présence d'un petit pic), expliquant pourquoi la configuration est énergétiquement moins stable que le site o (règle de Hume-Rothery). Pour l'oxygène, l'hybridation entre les atomes de Ni 1nn et O, se fait pour un spin donné. Les états p de O interagissent avec tous les états du nickel, ce qui illustre la forte interaction avec le métal.

Pour le carbone et l'azote dans les sites t , o et M , les différentes $eDOS$ sont tracées sur les figures 4.18 et 4.19. Leurs états s (non représentés pour alléger et faciliter la lecture des

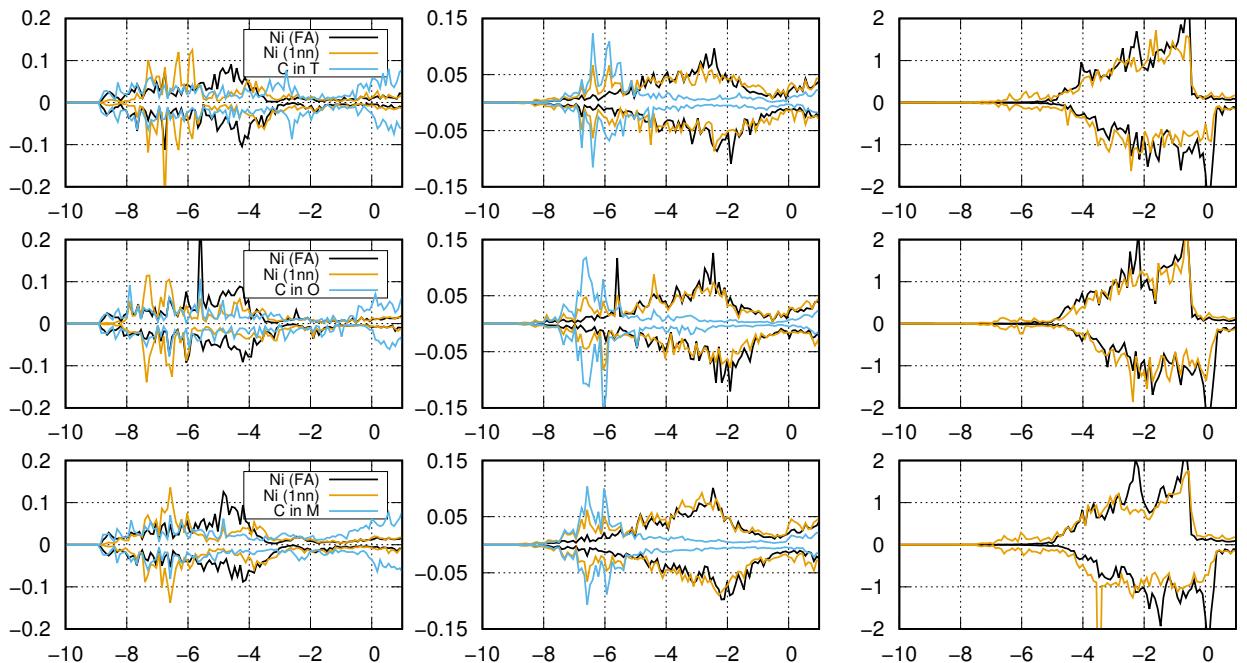


FIGURE 4.18 – $eDOS$ avec un atome de C dans un site t (au-dessus), o (milieu) et M (au-dessous). Nous avons utilisé les mêmes codes couleurs que l'image 4.17.

graphiques) sont situés respectivement à -12.8 et -17.3 eV en dessous du niveau de Fermi ε_F pour C et N. Ces espèces interagissent principalement avec les orbitales p du métal. Néanmoins

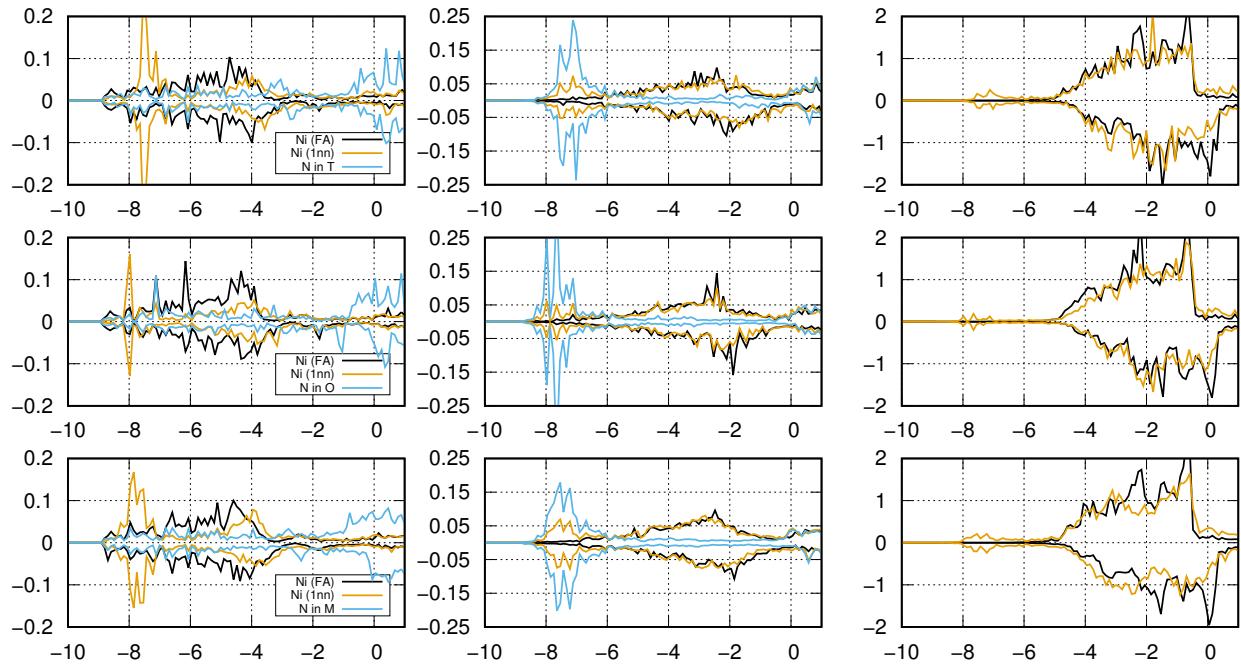


FIGURE 4.19 – *eDOS* avec un atome N dans un site *t* (au-dessus), *o* (milieu) et *M* (au-dessous). Nous avons utilisé les mêmes codes couleurs que l'image 4.17.

une autre partie des états *s* du carbone repose sur une large gamme d'énergie recouvrant les états *s* des Ni 1nn, entre -8.25 et -3 eV en dessous de ε_F , et les états *d*. Les pics dans les orbitales *p* des atomes de C et N sont dans la gamme de $[-7; -5.5]$ eV, qui sont en interaction avec les états Ni, essentiellement avec les orbitales *d* du Ni 1nn - permettant d'expliquer le transfert de charge entre les états *p*, *d* et *s*.

4.2.8 Magnétisme

Comme nous l'avons vu plus haut, lorsque les sites *t*, *o* ou *M* sont remplis par un atome, une partie des électrons des atomes de Ni en premiers voisins, et dans une moindre mesure

ceux en seconds-voisins, de l’interstitiel est transférée vers l’interstitiel. On s’attend donc à une modification du moment magnétique atomique localement (μ_B) lors de l’insertion. Dans le tableau 4.9, nous avons reporté les moments magnétiques des atomes de Ni et X premiers voisins, moments magnétiques calculés pour des super-cellules $3\times3\times3\times3$.

TABLE 4.9 – Moment magnétique (en μ_B) de l’atome inséré et de l’atome de Ni 1NN. Nous donnons aussi le moment magnétique total de la super-cellule. Pour information, le moment magnétique total d’une super-cellule sans impureté est égal à $68.15 \mu_B$.

	config.	\mathcal{B}_C	$\mu_B [X]$	$\mu_B^{1NN} [Ni]$	μ_B^{tot}
H	<i>o</i>	1.3 (1)	-0.05	0.47	67.44
	<i>t</i>	1.3 (1)	-0.07	0.54	67.36
C	<i>o</i>	4.9 (4)	-0.02	0.18	64.94
	<i>t</i>	4.6 (4)	-0.03	0.14	65.14
N	<i>M</i>	4.8 (4)	-0.02	0.12	65.07
	<i>o</i>	6.0 (5)	0.00	0.21	65.02
O	<i>t</i>	5.8 (5)	-0.02	0.15	65.26
	<i>M</i>	6.0 (5)	0.00	0.14	65.56
O	<i>o</i>	7.1 (6)	0.15	0.57	67.96
	<i>t</i>	6.9 (6)	0.12	0.53	67.90

Dans sa configuration de base, nous avons vu (voir section 4.2.2) que le moment magnétique d’un atome de nickel dans sa phase cristalline est égal à $0.62 \mu_B$. On constate donc que l’insertion entraîne toujours une diminution du magnétisme des atomes premiers voisins de l’impureté. Il y a une nette diminution du μ_B des atomes 1NN Ni, en particulier lorsque ce sont les atomes C et N qui sont insérés, alors que le moment magnétique des atomes interstitiels est toujours proche de zéro. Pour le moment magnétique des atomes de Ni 2NN (voir les images 4.20 et 4.21), l’effet est très faible. Pour les atomes C et N occupant un site *M*, les 2 atomes de Ni 1NN qui sont proches de l’interstitiel, le magnétisme est inchangé.

Ces résultats renforcent la conclusion que les atomes de C et de N ont un comportement

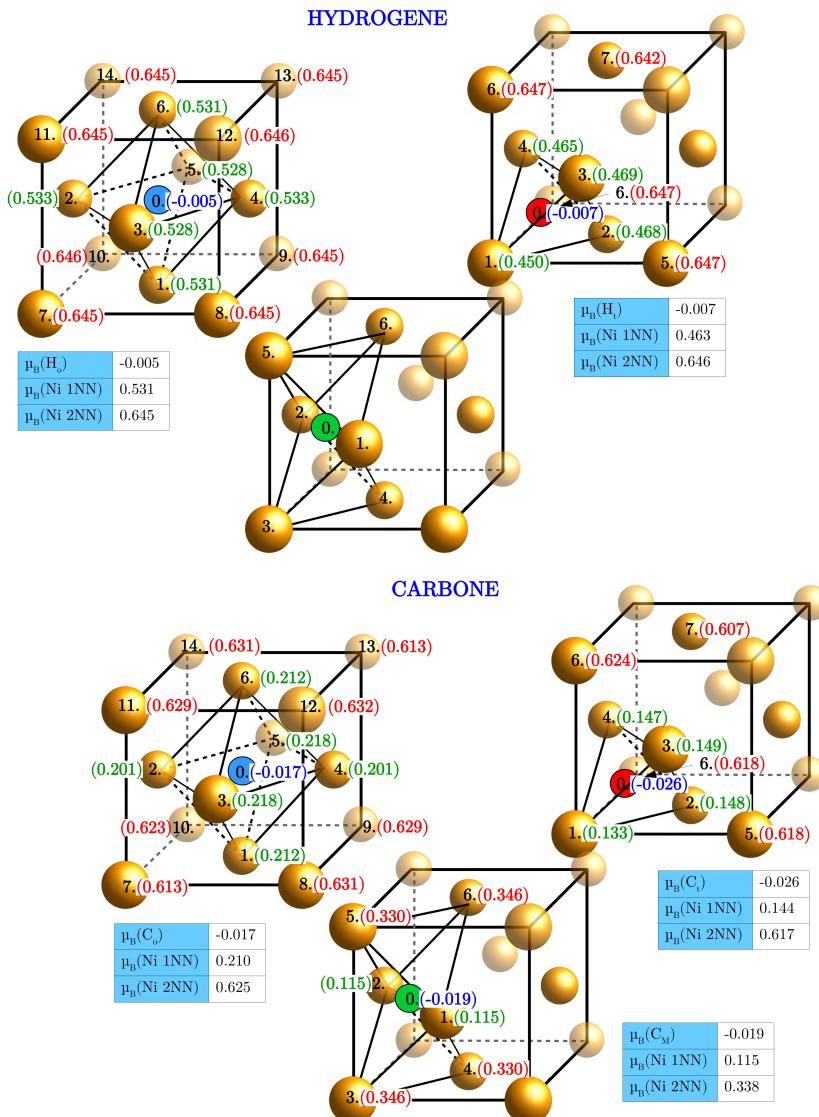


FIGURE 4.20 – Moment magnétique au voisinage de l'hydrogène et du carbone.

similaire dans Ni. Pour les atomes O, il y a un petit magnétisme situé sur les atomes O, compensant les diminutions celui des atomes Ni. Pour les atomes H, comme prévu (en se basant aussi sur les résultats présentés sur les transferts de charge et la *eDOS*), l'insertion conduit à la conclusion suivante : l'atome H n'a qu'un effet local sur le métal.

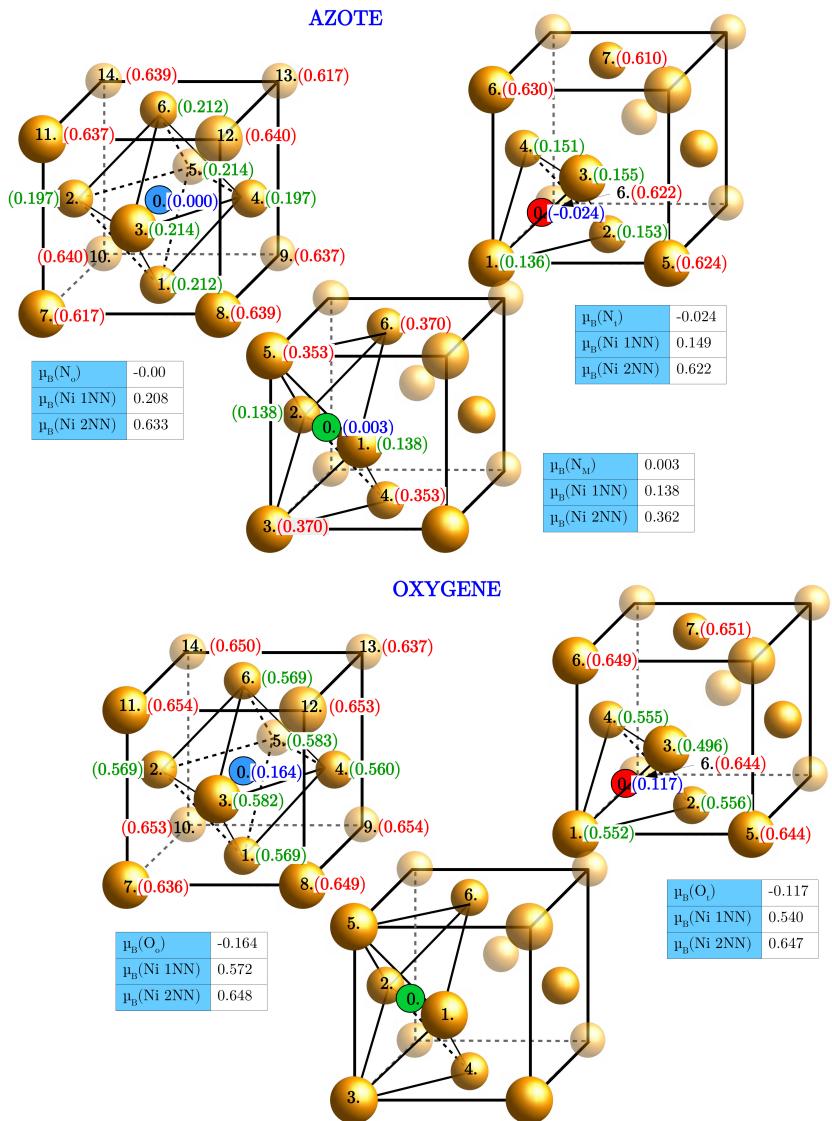


FIGURE 4.21 – Moment magnétique au voisinage de l’azote et de l’oxygène.

4.2.9 Dipôle élastique

Pour finir, nous allons discuter de l’effet de l’insertion en termes de dipôles élastiques, ou plus précisément de tenseurs dipolaires \mathcal{P}_{ij} . Clouet *et al.* [146] ont montré que le tenseur dipolaire est un outil puissant qui permet de caractériser, dans une description de l’élasticité continue, l’insertion d’un atome (ou d’un défaut ponctuel) sur un réseau. Le tenseur dipolaire

est utilisé pour caractériser les interactions élastiques entre les interstitiels et d'autres défauts de réseau, comme les lacunes, les joints de grains, les dislocations, etc..

Pour les calculer, nous avons suivi la même procédure que celle décrite dans [147], mais pour des raisons de coût numérique excessif, les tests de convergence des composants \mathcal{P}_{ij} par rapport à la taille des super-cellules ont été limités à 216 atomes. Pour calculer les composantes du tenseur dipolaire élastique \mathcal{P}_{ij} , nous avons utilisé l'expression suivante :

$$(4.17) \quad \mathcal{P}_{ij} = \sigma_{ij}/V$$

Le volume du système a été pris égal au volume d'équilibre de la structure parfaite (sans défaut). Après insertion, seules les forces inter-atomiques du système avec l'impureté sont relâchées. La contrainte σ_{ij} résiduelle est alors déterminée après la relaxation atomique : nous utilisons les valeurs DFT. Pour chaque élément (H, C, N et O), l'évolution du tenseur élastique avec la taille de la super-cellule a été représentée sur les figures 4.22. On constate

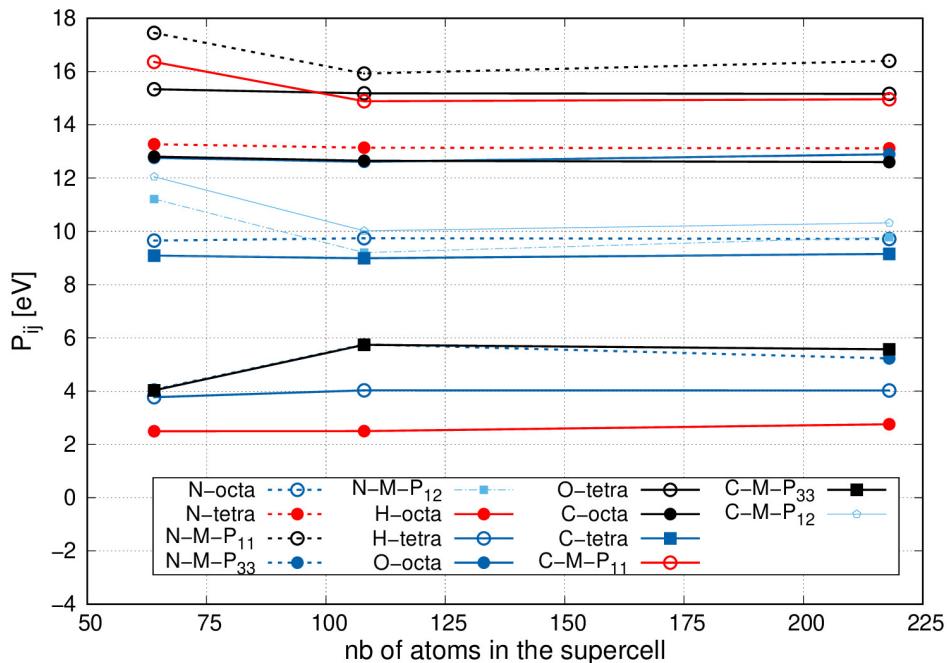


FIGURE 4.22 – Évolution des coefficients du tenseur dipolaire en fonction de la taille de la boîte de simulation utilisée dans Ni pour le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène en insertion.

qu'il est nécessaire de considérer des tailles de boîtes relativement importantes afin de limiter

les interactions entre images adjacentes. On peut estimer que les valeurs sont convergées pour les plus grandes tailles de boite, avec une taille minimale de plus de 100 atomes/boite, valeur qui est cohérente avec la taille des boites de simulations utilisées pour obtenir une énergie de formation convergée. Les résultats sont résumés dans le tableau 4.10.

TABLE 4.10 – Tenseurs dipolaires élastiques (\mathcal{P}_{ij} en eV).

conf.	H	C	N	O
<i>o</i>	$\begin{bmatrix} 2.8 & 0 & 0 \\ 0 & 2.8 & 0 \\ 0 & 0 & 2.8 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 9.2 & 0 & 0 \\ 0 & 9.2 & 0 \\ 0 & 0 & 9.2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 9.7 & 0 & 0 \\ 0 & 9.7 & 0 \\ 0 & 0 & 9.7 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 12.9 & 0 & 0 \\ 0 & 12.9 & 0 \\ 0 & 0 & 12.9 \end{bmatrix}$
	$\begin{bmatrix} 4.0 & 0 & 0 \\ 0 & 4.0 & 0 \\ 0 & 0 & 4.0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 12.6 & 0 & 0 \\ 0 & 12.6 & 0 \\ 0 & 0 & 12.6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 13.1 & 0 & 0 \\ 0 & 13.1 & 0 \\ 0 & 0 & 13.1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 15.2 & 0 & 0 \\ 0 & 15.2 & 0 \\ 0 & 0 & 15.2 \end{bmatrix}$
	-	$\begin{bmatrix} 15.0 & 10.3 & 0 \\ 10.3 & 15.0 & 0 \\ 0 & 0 & 5.6 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 16.4 & 9.8 & 0 \\ 9.8 & 16.4 & 0 \\ 0 & 0 & 5.2 \end{bmatrix}$	-
<i>t</i>	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$
	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$
	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$
<i>M</i>	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$
	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$
	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} - & & \\ - & & \\ - & & \end{bmatrix}$

Dans le cas des sites *t* et *o*, par symétrie, le tenseur est diagonal et tous les composants sont égaux (\mathcal{P}_{11}). On constate une augmentation de la valeur de \mathcal{P}_{11} entre les sites *o* et *t*. Ces résultats peuvent donc être corrélés aux énergies de formation : les sites *o* sont toujours plus stables que les autres. De C à O atomes, \mathcal{P}_{ij} augmente, en accord avec l'augmentation de l'électro-négativité des atomes insérés. Dans le cas des atomes H, les déformations élastiques sur le nickel sont très faibles. Il n'est pas surprenant que les atomes H induisent une très faible distorsion du réseau. L'interaction est bien à courte portée. L'atome de H est donc susceptible d'avoir qu'un très faible effet sur les propriétés du fcc-Ni et en particulier les constantes élastiques du métal dans la mesure où la concentration reste faible. Si nous comparons l'hydrogène aux autres interstitiels, nous pouvons confirmer que l'effet de l'insertion de H est faible. Pour les autres éléments, les composants élastiques ont des valeurs élevées, ce qui induit de forts effets stériques à longue portée sur le réseau. Ces résultats sont cohérents avec la faible solu-

bilité des atomes de C, N et O, en comparaison avec les atomes H, et peuvent être corrélés aux valeurs de Ω_f présentées précédemment.

Les configurations M induisent, quant-à elles, de fortes déformations élastiques anisotropes (larges valeurs de \mathcal{P}_{11}). Cependant, la petite valeur de \mathcal{P}_{33} par rapport à celles de o et t , peut expliquer, dans le cas de C, pourquoi cette configuration est énergétiquement plus stable que les sites t . On peut aussi s'attendre à ce qu'en raison de la forte différence entre les valeurs de \mathcal{P}_{ij} des sites o et t , les mécanismes de diffusion conduiront à des énergies de migration élevées.

À partir de ces valeurs, l'effet de l'insertion des interstitiels sur le paramètre de maille peut être évalué par l'équation suivante [147] :

$$(4.18) \quad a(C[X]) = a_o(1 + \delta \cdot C[X])$$

où δ s'exprime en fonction du paramètre de maille a_o , du coefficient de compressibilité B et du coefficient du tenseur dipolaire \mathcal{P}_{11} .

$$(4.19) \quad \delta = \frac{4}{a_o^3} \frac{\mathcal{P}_{11}}{3B} = u \cdot \mathcal{P}_{11}$$

ici B , qui est le coefficient d'incompressibilité, est égal à 198 GPa et a_o 3.52 Å. On peut ainsi calculer u : elle est égale à 0.075 eV^{-1} pour le nickel, \mathcal{P}_{11} est alors donné en eV. $C[X]$ correspond à la concentration de l'interstitiel. Pour H, C, N et O occupant un site octaédrique, la valeur de δ est respectivement de 0.069, 0.227, 0.239 et 0.318. La valeur de δ des atomes augmente lorsque ceux-ci occupent un site tétraédrique (0.099, 0.310, 0.323 et 0.374 respectivement pour H, C, N et O). L'évolution du paramètre δ est identique à celle du volume de formation Ω_f : δ augmente avec la taille de l'interstitiel et pour un atome donné δ est plus important lorsque cet atome est en site tétraédrique qu'en site octaédrique.

4.2.10 Effet de la température

Nous terminerons ce chapitre avec une discussion des effets de la température sur la solubilité des interstitiels. En plus de la valeur à 0 K, nous avons choisi quatre températures additionnelles (600, 1200, 1500 et 1800 K) pour lesquelles nous avons calculé l'énergie interne DFT (H^f) et l'enthalpie totale (H_{vib}^f). Les effets de température ont été introduit en

appliquant une dilatation du réseau (approximée par l'équation 3.3) correspondant à la température visée, dilatation appliquée à la maille du système (avec ou sans interstitiel) obtenue à 0 K. Nous avons supposé que l'insertion du soluté ne modifiait pas le coefficient d'expansion thermique du nickel pur. Pour calculer H_{vib} , nous avons donc tenu compte (i) de l'enthalpie de formation de vibration calculée à T en ayant appliqué la dilatation et (ii) de la modification du potentiel chimique du gaz avec la température (voir annexe A.1, suivant la même approche que Fernandez *et al.* [148]). Les résultats sont donnés dans le Table 4.11.

TABLE 4.11 – Énergie de formation (H^f , en eV) et enthalpies de vibration (H_{vib}^f , en eV) pour différentes températures : 0, 600, 1200, 1500 et 1800 K.

		0 K		600 K		1200 K		1500 K		1800 K	
		H^f	G_{vib}^f	H^f	H_{vib}^f	H^f	H_{vib}^f	H^f	H_{vib}^f	H^f	H_{vib}^f
H	<i>o</i>	0.06	0.01	0.08	0.31	0.11	0.61	0.14	0.89	0.17	1.05
	<i>t</i>	0.32	0.08	0.35	0.41	0.39	0.70	0.43	0.97	0.46	1.16
C	<i>o</i>	0.59	0.09	0.59	-0.05	0.59	-0.31	0.61	-0.38	0.63	-0.52
	<i>M</i>	2.17	0.03	2.28	-0.30	2.44	-0.80	2.54	-1.06	2.62	-1.32
N	<i>o</i>	0.70	0.01	0.81	0.46	0.95	0.91	1.04	1.22	1.13	1.46
	<i>t</i>	1.76	0.00	1.88	0.35	2.02	0.67	2.12	0.86	2.20	1.02
	<i>M</i>	2.24	-0.03	2.25	0.23	2.27	0.52	2.30	0.55	2.32	0.67
O	<i>o</i>	0.47	-0.02	0.58	0.30	0.73	0.55	0.82	0.78	0.91	0.90
	<i>t</i>	0.65	0.00	0.75	0.30	0.88	0.55	0.97	0.75	1.05	0.87

Il n'y a pas de changement qualitatif avec la température de la stabilité des sites les uns par rapport aux autres : les sites *o* sont toujours les plus stables. On remarque aussi que l'évolution de la contribution associée à l'énergie interne est beaucoup plus faible que celle associée à la vibration. Lors de l'insertion, H^f et H^{vib} augmentent avec la température excepté pour C dont H^f augmente mais H^{vib} diminue.

Sur la figure 4.23, nous avons représenté l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour chaque atome X pour différentes valeurs de paramètres de maille

(dilatation). Ce que l'on remarque, c'est que le fait de dilater le réseau modifie peu l'enthalpie

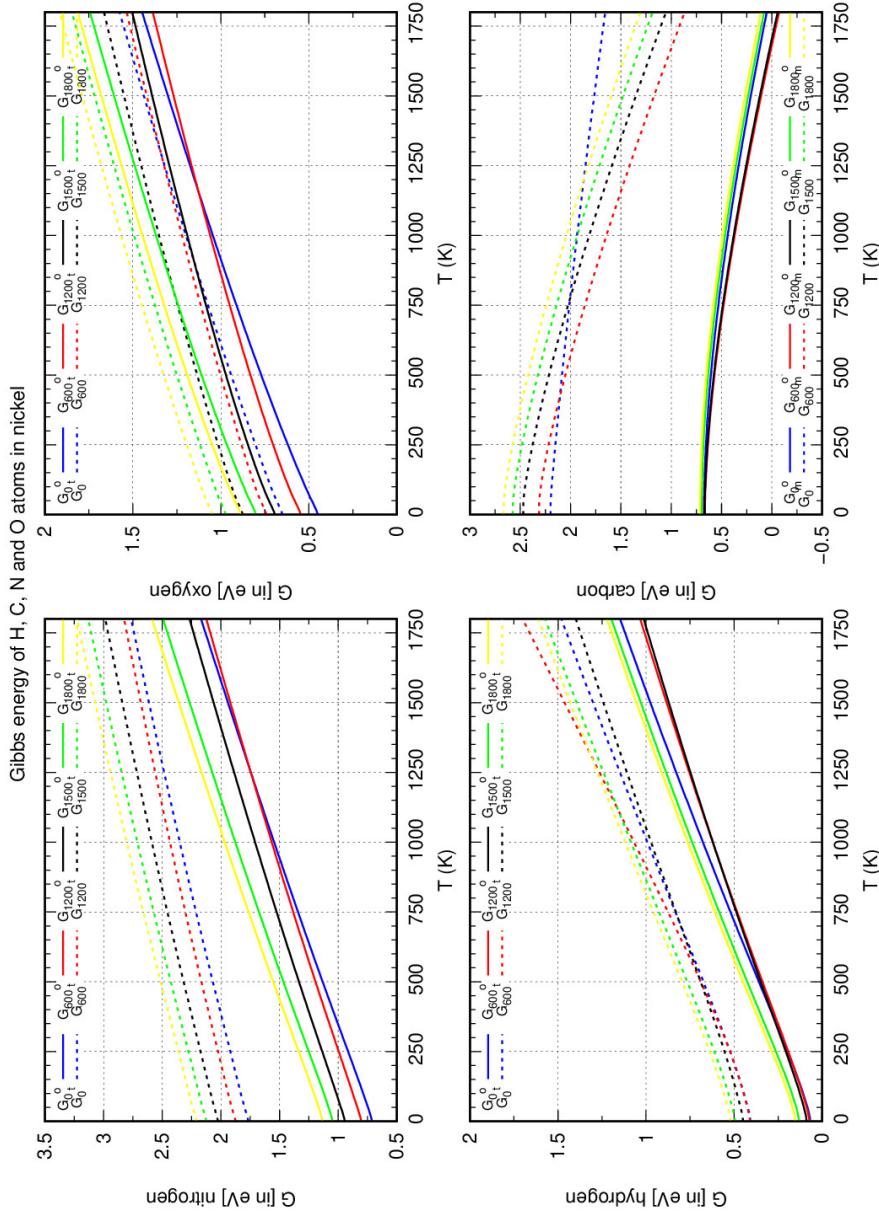


FIGURE 4.23 – Évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température T , pour des paramètres des simulations calculées à différentes températures.

de formation interne H^f . Ce qui change c'est donc l'évolution de l'enthalpie de vibration

H^{vib} . Par ailleurs, la prise en compte des différents effets ne modifient pas significativement les concentrations. On peut donc supposer qu'un calcul à 0K des propriétés de vibration sont suffisantes pour capturer la physique.

4.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé des données sur la solubilité des interstitiels dans Ni présent dans la littérature. Nous avons ensuite discuté de l'insertion des différents espèces et étudié les mécanismes physiques qui apparaissent dans le métal lors de l'insertion de ces espèces. Notre étude montre que :

1. toutes les espèces étudiées préfèrent être localisées dans les sites octaédriques ;
2. les interstitiels se regroupent en deux classes : H et O d'un côté, et N et C d'un autre.

Nous avons donc toutes les informations nécessaires à l'étude de leurs diffusions dans le matériau massif.

Chapitre 5

Diffusion des interstitiels

Sommaire

5.1 Revue bibliographique	142
5.1.1 Diffusion de l'hydrogène	142
5.1.2 Diffusion du carbone	145
5.1.3 Diffusion de l'azote	147
5.1.4 Diffusion de l'oxygène	148
5.2 Résultats	153
5.2.1 Expression analytique des coefficients de diffusion	153
5.2.2 Mécanismes de diffusion	154
5.2.3 Effets de la température	160
5.2.4 Probabilités de saut	161
5.2.5 Calcul des coefficients diffusion	163
5.3 Conclusion	165

Après avoir discuté en détail de la solubilité des interstitiels en solution solide dans le nickel, nous allons dans ce chapitre regarder comment ces atomes se déplacent et diffusent dans le métal en supposant qu'ils sont interstitiels. Nous avons vu que le site le plus stable pour tous les interstitiels étudiés était le site octaédrique. Cependant l'analyse des différents sites d'insertion a montré que la stabilité des différents sites était très différente d'une espèce à une autre : par exemple dans le cas du carbone, le site t peut être considéré comme non stable et dans le cas du carbone et de l'azote il faut prendre en compte un site supplémentaire, le site M . Nous allons donc voir dans ce chapitre comment avec ces contraintes, on peut faire diffuser les espèces dans le paysage énergétique généré par le nickel. Nous commencerons par présenter les données de la littérature puis nous présenterons les résultats obtenus au cours de cette thèse. Nous verrons ainsi que la diffusion d'interstitiels n'est pas aussi simple qu'il n'y paraît en premier ressort.

5.1 Revue bibliographique

5.1.1 Diffusion de l'hydrogène

Nous ne présenterons pas tous les travaux expérimentaux sur la diffusion de H dans Ni. La diffusion de H dans Ni a été réalisée par de nombreux auteurs, comme le montre le travail de Wipf [149]. La diffusion de l'hydrogène est ainsi beaucoup plus rapide que toutes les autres espèces. Des mesures de perméation ou de mesures directes ont été réalisées à basse [150, 151, 91] et haute température [87].

Wipf [149] a résumé une partie des données de la littérature, comme on peut le voir sur la figure 5.1. On constate que toutes les données sont cohérentes les unes avec les autres, et ce quelle que soit la température.

Plusieurs groupes ont étudié les mécanismes de diffusion de H dans Ni au moyen de simulations. L'atome d'hydrogène étant plus petit et interagissant faiblement avec le réseau, c'est un cas simple. Nous allons rapidement présenter les principaux résultats obtenus et rentrerons dans le détail pour certaines d'entre elles.

On trouve principalement quatre travaux théoriques complémentaires traitant de la diffu-

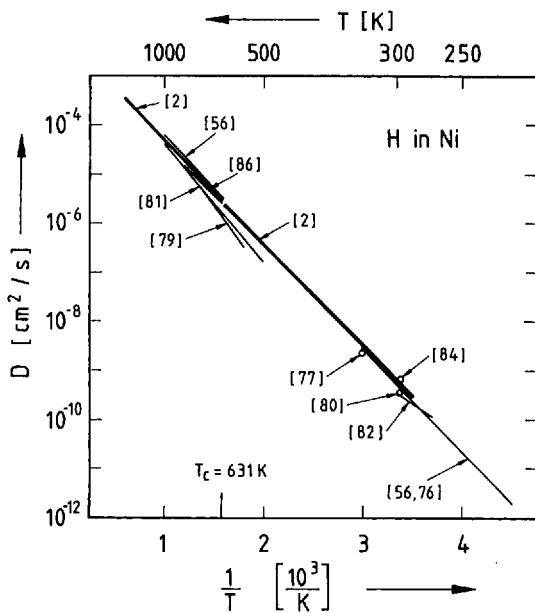


Fig. 3.4. Arrhenius plots of results for the diffusion coefficient of hydrogen in Ni. The thick solid lines are a best representation of the literature data before 1978, according to the analysis of Völk and Alefeld [3.2]. Data published later are presented together with their reference. The figure does not show results of three further studies [3.78, 83, 85] which are practically identical with the best representation of Völk and Alefeld [3.2]. The abscissa indicates also the Curie temperature $T_C = 631$ K of Ni

FIGURE 5.1 – Coefficients de diffusion expérimentaux de H dans Ni, d’après Wipf [149].

sion de l’hydrogène dans le nickel : celui de Wimmer *et al.* [42] qui a étudié le mécanisme à l’échelle atomique de la diffusion de H et qui en a déduit un coefficient de diffusion, l’étude de Di Stefano [152] qui s’est intéressé aux effets quantiques de la diffusion de H dans Ni et Fe, celle de Y. Wang [153, 102] qui a étudié l’impact de la présence de pièges et tout particulièrement des amas de VH_n sur coefficient de diffusion de H, et réciproquement (de la diffusion des lacunes en présence d’hydrogène), et enfin l’étude de Connétable et David [154] qui ont essayé de quantifier l’influence des états de transition du second ordre sur le coefficient de diffusion de H et O dans de nombreux métaux cfc. Nous nous attarderons sur les deux premiers travaux.

Wimmer [42] a donc été le premier à étudier en détail la diffusion de H dans le Nickel pur en utilisant des simulations basées sur la DFT (code VASP, fonctionnelle GGA-PW91 [12]). Il a proposé d’une part une expression du coefficient de diffusion en prenant en compte la présence des deux états stables de l’hydrogène, c’est-à-dire *o* et *t*. Il montre que le site octaédrique est plus stable que le site tétraédrique et que l’énergie de point zéro ne modifie pas la stabilité relative des sites. Dans cette étude, il arrive à évaluer les effets de T sur les

paramètres énergétiques, en prenant en compte la dilatation thermique du réseau. Wimmer calcule également la surface d'énergie potentielle , voir figure 4.10 ; il montre que l'état de transition se situe entre o et t . Finalement, il détermine le coefficient de diffusion de H en prenant en compte la variation de l'énergie libre en fonction de la température. La comparaison entre la théorie est excellente, comme on peut le constater sur la figure 5.2.

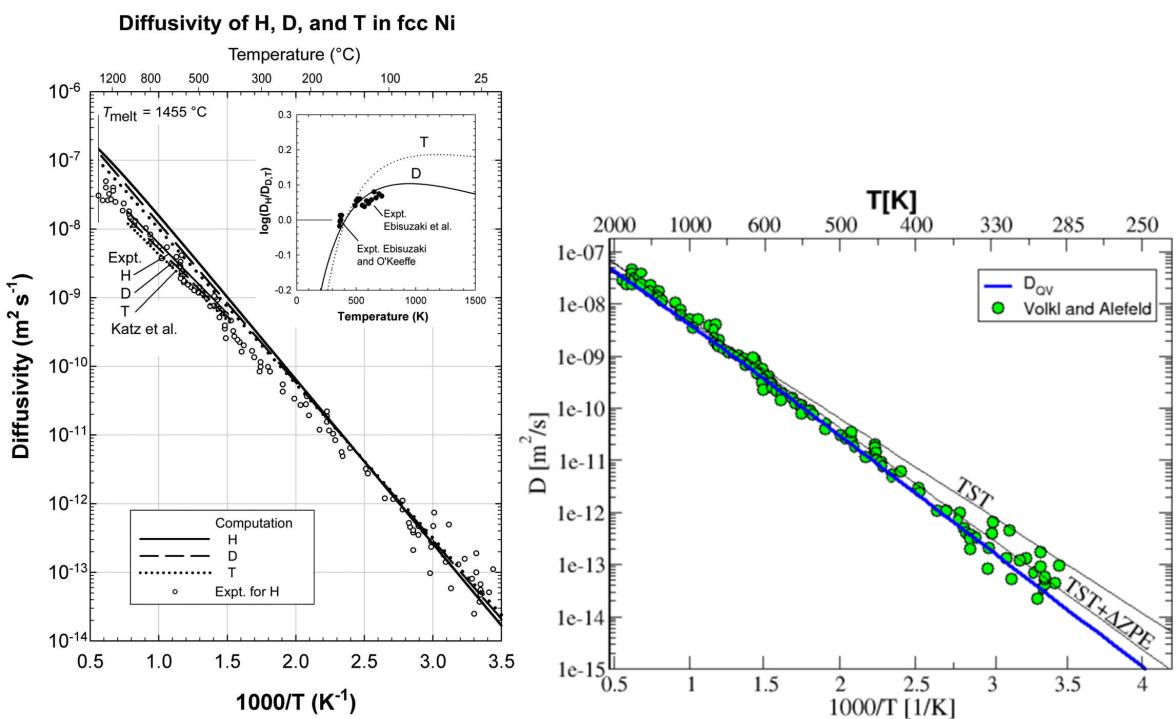


FIGURE 5.2 – À gauche, les coefficients de diffusion théorique de H, D et T dans Ni obtenu par Wimmer [42] et comparés aux données expérimentales de H [155, 150]. Le ratio de la diffusivité de l'hydrogène et du Deutérium est représenté dans l'encart : comparaison théorie et expérience [156, 157]. À droite, le coefficient de diffusion théorique de H dans Ni obtenu par Di Stefano [152] et comparé aux données expérimentales de H de Volkl [155].

Di Stefano [152] a également étudié la diffusion de H dans Ni (et Fe) en tenant compte des effets quantiques. Ils ne donnent pas de données quantitatives (pas d'ajustement de D avec une loi d'Arrhenius), mais dans leur une étude ils calculent D en fonction de $1/T$, comme représenté sur la figure 5.2 de droite.

Dans ces différentes études, on constate que la simulation permet de reproduire avec une grande efficacité le coefficient de diffusion de l'hydrogène et de ses isotopes. Nous avons reporté dans le tableau 5.1 les principales valeurs obtenues (énergie d'activation, préfacteur) dans la littérature.

TABLE 5.1 – Données expérimentales et théoriques de l'énergie d'activation (E_a , en meV et kJ/mol) et du préfacteur de l'ajustement par une loi d'Arrhenius (D_o en m^2/s^{-1}).

Ref.		E_a	$D_o (10^{-6})$	ΔE_{ot}^m	ΔE_{to}^m	eV
		kJ/mol	meV	m^2/s^{-1}		
Wimmer [42]	PAW-GGA-PW91	45.7	473	3.84	0.33	0.07
Connétable [84]	PAW-GGA-PW91	-	410	1.3	0.40	0.17
Di Stefano [152]	-	-	-	-	0.37	0.10
Exp. [155, 158]		40.5	420	0.18-0.69	-	-

5.1.2 Diffusion du carbone

On trouve dans la littérature, trois articles traitant de la diffusion du carbone dans le nickel : Lander [106], Massaro et Peterson [159] et Berry [160]. Lander *et al.* [106] ont déterminé expérimentalement le coefficient du carbone sur une plage de température comprise entre [700; 1300]°C : $\ln(D) = 0.909 - 20200/T$ (T en degré), D exprimé en $10^{-7} m^2/s$. On en déduit le préfacteur D_o égal à 2.48 et une énergie d'activation d'environ 1.75 eV. Dans cette étude, les auteurs déduisent le coefficient de diffusion du carbone à partir de l'évolution du taux de réaction de CO et CO_2 formés à partir du graphite déposé sur l'une des faces et de l'oxyde sur la face opposée des échantillons de nickel. Massaro et Peterson [159] ont étudié la diffusion du carbone au sein de feuilles de Nickel. Ils ont mesuré le coefficient de C sur une plage de température allant de 350°C à 700°C. Ils constatent un changement de pente du coefficient de diffusion en dessous de 700°C (de 40 à 20 kcal/mole). Les auteurs ont pensé à un changement de mécanisme intervenant dans la diffusion de C dans Ni. Cependant, Berry [160] ont remis en cause les valeurs de diffusion de C dans Ni obtenue par Massaro et Peterson [159]. Il s'appuie

sur le couplage de valeurs de coefficient de C à haute température et des valeurs de cinétique de réorientation des paires C-C dans Ni. Les résultats de la littérature sur la diffusion du carbone et les leurs sont présentés sur la figure 5.3. Ils proposent une enthalpie d'activation de 34.8 kcal/mol, ce qui correspond à environ 1.51 eV, qui est plus petite que celle de Lander.

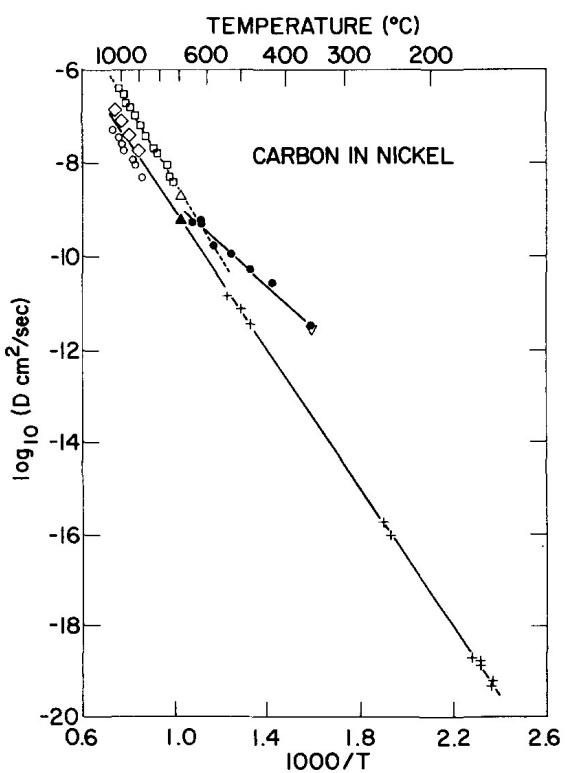


FIGURE 5.3 – Comparaison des différents coefficients de diffusion du carbone dans le nickel [161] : • Massaro [159], ◇ Smithells [113], □ Lander [106], ○ Lafitau [162], △ Walker [163], ▽ Matosyan [164] et + Wert [23].

Deux travaux théoriques se sont intéressés au mécanisme de diffusion du carbone dans le nickel : Siegel [117] et Connétable [84]. Dans ces deux travaux, deux chemins ont été étudiés, le long des directions *o-t-o* et *o-o*, comme on le voit sur la figure 5.4 qui représente le schéma réactionnel de C dans Ni, d'après Siegel [117]. On constate que le chemin le plus favorable est le chemin passant par le site tétraédrique (*o-t-o*). Les auteurs constatent que

l'état de transition est alors très proche du site tétraédrique, mais ne trouvent pas que le site tétraédrique soit instable. Les valeurs de l'énergie d'activation, E_a , calculées par Siegel [117] (1.72 eV) et Connétable [84] de (1.65 eV) sont en bon accord avec les valeurs de l'énergie d'activation de la littérature, 1.54-1.71 [106, 165, 166]. N'ayant pas calculé de vibration, Siegel n'a pas pu calculer de préfacteur D_o . Connétable après un ajustement par une loi d'Arrhenius trouve une valeur de 1.68 eV et $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour respectivement E_a et D_o . Dans cette approche, seules les fréquences de l'atome de carbone ont été prises en compte pour calculer la fréquence de saut. L'accord est néanmoins excellent entre théorie et expérience.

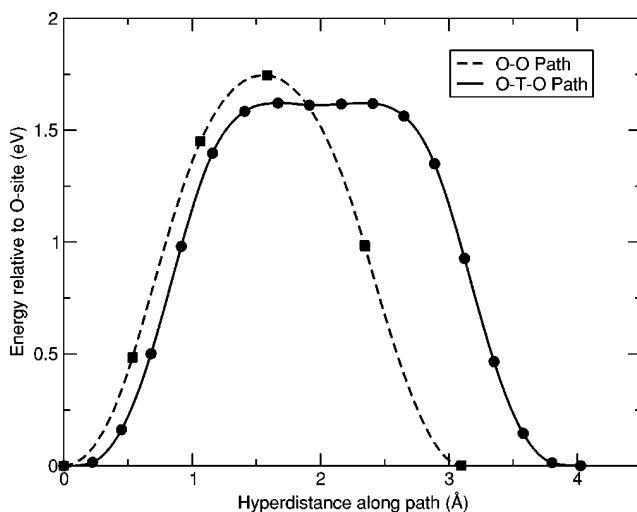


FIGURE 5.4 – Énergie d'activation du carbone diffusant *o-t-o* et *o-o* calculé par NEB (valeurs GGA), d'après Siegel [117].

5.1.3 Diffusion de l'azote

Dans le cas de l'azote, une seule étude expérimentale est disponible. Krupp *et al.* [167, 168] ont mesuré le coefficient de l'azote pour différents alliages modèles de nickel (Ni-Cr-Ti/Al). Les coefficients de diffusion mesurés ont été représentés sur la figure 5.5. Ils déduisent une valeur expérimentale [168] de l'énergie d'activation, E_a égale à 125.72 kJ/mol, 1.30 eV, et un préfacteur, D_o égal à $4.7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Ces valeurs nous serviront de comparaison avec nos simulations, même si les mesures ont été réalisées sur des alliages à fortes concentrations en

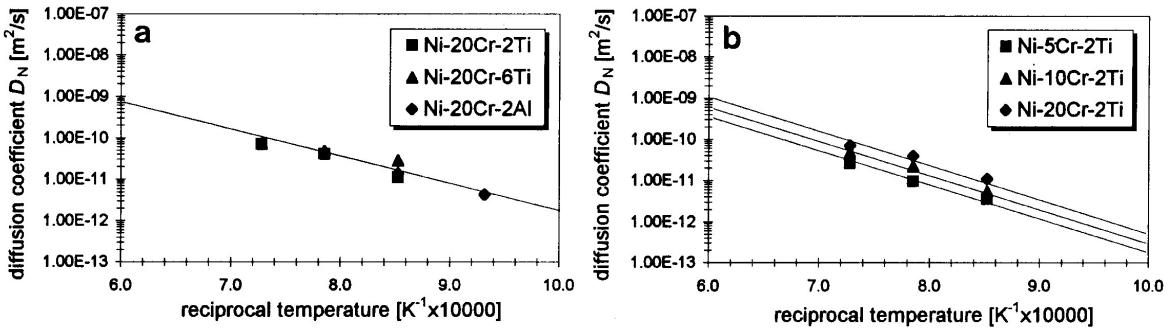


FIGURE 5.5 – Coefficients de diffusion expérimental de l’azote dans différents alliages Ni-Cr-Ti/Al, d’après Krupp [167].

nickel ($\geq 80\%$).

Une seule étude, partielle, réalisée par Connétable *et al.* [84] a évalué l’énergie d’activation de 1.33 eV et le préfacteur à $1.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Dans cette étude, Connétable a trouvé que seule la diffusion $o-t$ était possible. Le calcul des fréquences n’a été réalisé que sur les fréquences de l’atome d’azote.

5.1.4 Diffusion de l’oxygène

Les expériences d’oxydation interne ont permis de mesurer la perméabilité à l’oxygène. Si la solubilité de l’oxygène dans un matériau est connue, le coefficient de diffusion de l’oxygène peut alors être calculé. La diffusion de l’oxygène dans le nickel a été étudiée par des expériences d’oxydation interne [169, 126, 170], une méthode électrochimique [129] et une technique thermogravimétrique [128].

Park et Alstetter [129] ont constaté un bon accord (voir figure 5.6 correspondant à la figure 8 de [129]) entre les différentes valeurs de perméabilité de l’oxygène. La perméabilité de O est calculée à par le produit du coefficient de diffusion O D_O par sa solubilité N_O :

$$(5.1) \quad N_O \cdot D_O = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right]$$

où A est le facteur pré-exponentiel de la perméabilité et E_a l’énergie d’activation. À partir de valeurs de perméabilité de l’oxygène, et la solubilité de Park et Alstetter [129] donnée

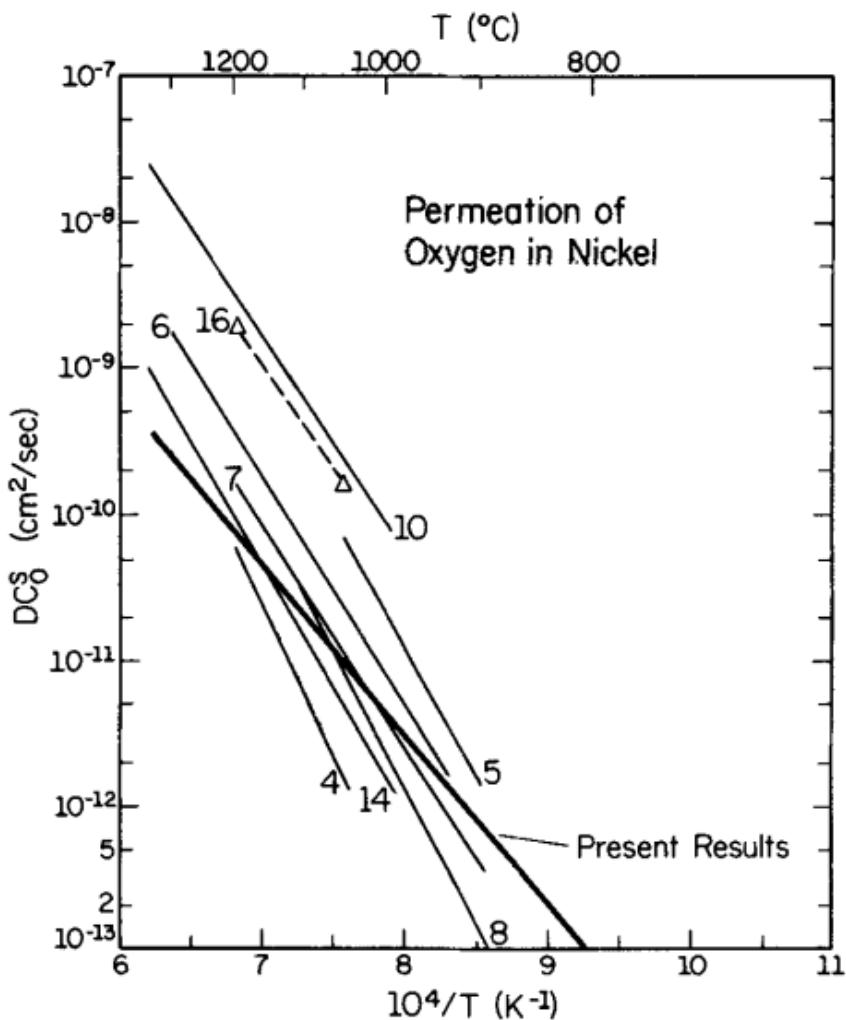


FIGURE 5.6 – Permeabilité de l’oxygène au sein du nickel. Les nombres présent à côtés des coupes correspondent au numéro des références au sein de l’article.

par l’équation de Sieverts 4.2. Le calcul est ensuite comparé à la figure 5.7 du coefficient de diffusion de l’oxygène, mesuré par Park et Alstetter [129] à l’aide d’une technique électrochimique. Alcock et Brown [128] ont utilisé une technique de thermogravimétrique pour suivre le changement de masse d’un échantillon de nickel pur. Le temps nécessaire pour atteindre l’équilibre a été enregistré et une valeur du coefficient de diffusion de l’oxygène a été déduite de cette mesure.

La figure 5.7 montre que les coefficients de diffusion de l’oxygène mesurés par oxydation

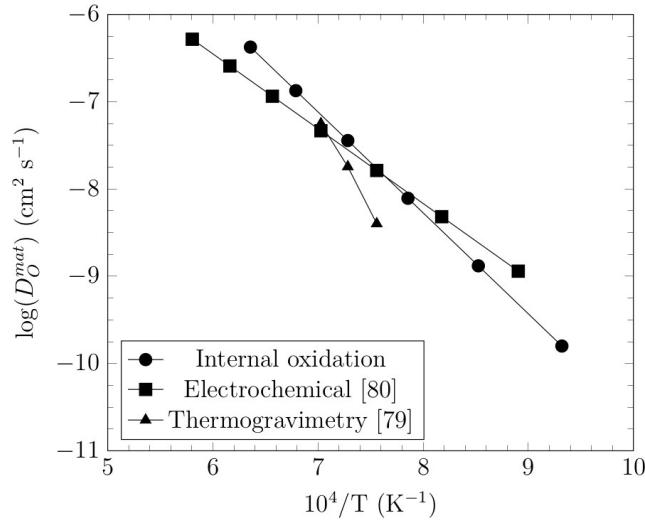


FIGURE 5.7 – Coefficient de diffusion de O dans Ni, d’après Prillieux [171].

interne correspondent approximativement aux valeurs mesurées par technique électrochimique à haute température. Malgré cet accord concernant le coefficient de diffusion, l’énergie d’activation déduite des expériences d’oxydation interne (220 kJ/mol) est élevée pour la diffusion d’une espèce en insertion dans une structure cfc si l’on se rapporte aux valeurs de diffusion de différentes impuretés au sein de cristaux cfc. À titre de comparaison l’énergie d’activation rapportée de O dans le fer est de 150 kJ/mol [réf??](#) et celle de N dans le fer également est de $73.4\text{-}79 \text{ kJ/mol}$ ([172]), plus faible donc que dans le nickel et plus en adéquation avec un processus de diffusion interstitielle. Concernant la technique électrochimique, l’énergie d’activation mesurée est de 164 kJ/mol , en accord avec un mécanisme de diffusion interstitielle. Les valeurs trouvées par Alcock et Brown [128], qui calculent la diffusivité de l’oxygène¹ sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par Smithells et Ransley [113]. Le facteur pré-exponentiel et les valeurs d’énergie d’activation obtenues à partir des différentes techniques sont résumés dans le tableau 1.14.

Barlow *et al.* [127] ont étudié la diffusion de l’oxygène dans un échantillon de nickel monocrystallin et polycristallin. Ils emploient la technique expérimentale d’oxydation interne afin

1. Alcock et Brown utilisèrent l’équation $Dt/L^2 = 2$ pour calculer la diffusivité de O, où L est la demi-épaisseur de l’échantillon de nickel et t est la durée d’exposition de celui-ci avec l’atmosphère CO_2/CO .

TABLE 5.2 – Données expérimentales du coefficient de diffusion de l’oxygène dans Ni.

Réf.	méthode	D_o [cm^2/s]	E_a [kJ/mol]	E_a [eV]	plage de T [K]
compilation [†] [130]	oxydation interne	9.1	222	2.30	1052-1660
Alcock <i>et al.</i> [128]	gravimétrie	8.9×10^7	413	4.28	1323-1473
Park <i>et al.</i> [129]	électro-chimie	4.9×10^{-2} 1.7×10^{-5}	164 87	1.69 0.9	1123-1673 1073-1273

[†] compilation de données réalisée par Prillieux [130], références page 56, figure 1.18.

de déterminer la diffusivité de l’oxygène ainsi que l’énergie d’activation de O dans Ni. Ils constatent une légère différence entre la diffusivité de O dans son échantillon monocristallin et la diffusivité de O dans l’échantillon polycristallin. Barlow estime que cette différence provient de la présence des joints de grains qui agissent un peu comme un écran à la diffusion de l’oxygène soluble, ralentissant ainsi l’avancement du front oxyde/métal. Barlow obtient une énergie d’activation de O du même ordre de grandeur que celle de Goto [126], environ 3 fois plus grande. Barlow émet l’hypothèse que cette différence provient du fait que Goto utilise un alliage de Ni avec du Cr dont le pourcentage massique est entre 0.6 et 4 %wt et que l’oxyde formé ralenti la diffusion de O.

Trois travaux théoriques discutent des mécanismes de diffusion de l’oxygène : Megchiche *et al.* [133], Fang *et al.* [134] et Connétable [84]. Megchiche [133] a étudié en détail la diffusion interstitielle de O et en prenant en compte 2 mécanismes de diffusions : octaédrique-octaédrique et octaédrique-tétraédrique-octaédrique (o-t-o), comme on peut le voir sur la figure 5.8 résultant leurs simulations NEB. Il trouve une énergie de migration de 1.25 de o vers t, plus petite que celle de o vers o (1.57 eV). Il n’y a pas de calcul de vibration, ni de calcul de coefficient de diffusion.

Fang [134] montrent qu’il est possible d’avoir un coefficient de diffusion en accord avec ceux calculés expérimentalement en prenant en compte l’effet de l’interaction des lacunes sur la barrière de migration de O dans le nickel. Fang *et al.* [134] ont en effet réalisé une étude similaire à celle de Megchiche en utilisant la fonctionnelle LDA. Dans leur étude, ils trouvent aussi que le chemin de diffusion le plus favorable pour l’oxygène en interstitiel est o-t-o. Ils

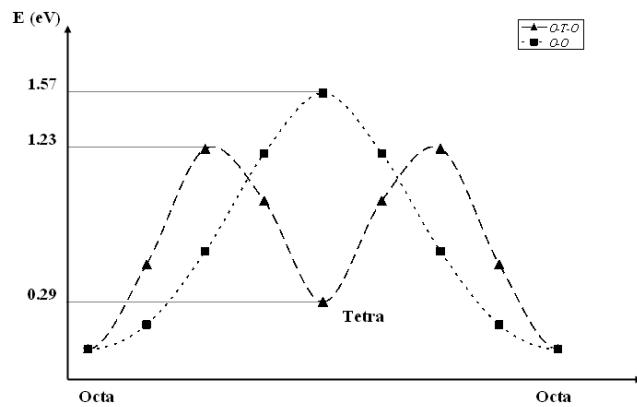


FIGURE 5.8 – Chemin de réaction de O dans Ni par NEB, Megchiche [133].

trouvent 0.93 et 1.40 eV pour passer respectivement de o à t , de o à o , valeurs très différentes de Megchiche.

Pour terminer, Connétable [84] a utilisé une approche similaire à celle de Megchiche, mais avec des énergies de migration sont très différentes. Les différentes valeurs sont présentées dans le tableau 5.3.

TABLE 5.3 – Données expérimentales et théoriques de l'énergie d'activation (E_a , en eV), et énergies de migration.

		E_m (en eV)	
		$o-o$	$o-t$
Megchiche [133]	PAW-GGA-PW91	1.54	1.25
Fang [134]	PAW-LDA-PZ81	1.40	0.93
Connétable [84]	PAW-GGA-PW91	1.05	0.53/0.70
Exp. [129]		0.94, 1.71	

Dans une étude préliminaire de la diffusion de O dans Ni, Connétable *et al.* [84] ont estimé le coefficient de diffusion et ont trouvé 0.71 eV pour l'énergie d'activation et $1.15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour D_o . Ces valeurs sont très différentes des données expérimentales.

5.2 Résultats

Nous allons maintenant présenter les résultats de notre étude des mécanismes de diffusion. Étant donné que les chemins et les mécanismes de déplacements ne sont identiques pour toutes les espèces, nous allons tout d'abord présenter les expressions des coefficients de diffusion que nous utiliserons ensuite pour tracer les coefficients de diffusion. Nous négligerons ici tout type de pièges (lacunes, précipités, dislocations, joints de grains, etc.) qui pourraient modifier la diffusion des interstitiels.

5.2.1 Expression analytique des coefficients de diffusion

Nous allons ici résumer les différentes expressions explicites des coefficients de diffusion en fonction des différents cas rencontrés : ceux-ci dépendront des positions stables et des chemins à prendre en compte.

Dans le cas des atomes de H et O, nous avons utilisé l'équation 5.2 qui avait été proposée par Wimmer et ses collaborateurs [42]. Elle rend compte du fait que l'atome diffuse seulement par un chemin (selon $o-t$) et que seules deux positions sont stables (o et t). Le coefficient de diffusion s'écrit alors :

$$(5.2) \quad D = \frac{a_o^2}{2} \frac{\Gamma_{ot}\Gamma_{to}}{\Gamma_{to} + 2\Gamma_{ot}}$$

où Γ_{xy} est la probabilité de saut d'un site x à un site y . Nous avons déjà vu dans la partie 2.4 que la probabilité de saut s'écrit [173] :

$$(5.3) \quad \Gamma = \frac{k_B T}{h} \frac{\mathcal{Z}_{TS}}{\mathcal{Z}_{EI}} e^{-\Delta E_m/k_B T}$$

où ΔE_m correspond à l'énergie (électronique) de migration. \mathcal{Z}_{TS} est la fonction de partition vibrationnelle de l'état de transition et \mathcal{Z}_{EI} celle de l'état initial dans la diffusion $x \Rightarrow y$. \mathcal{Z} est donnée par :

$$(5.4) \quad F = -k_B T \ln \mathcal{Z} = k_B T \sum_{\nu} \int n(\mathbf{q}) \ln \left(2 \sinh \left[-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}\nu}}{2k_B T} \right] \right) d\mathbf{q}$$

où $\omega_{\mathbf{q}\nu}$ sont les fréquences du mode ν en \mathbf{q} . L'équation 5.3 est valide indépendamment de la nature de l'état de transition.

Dans le cas du carbone, il y a 2 sites stables (o et M) qui sont différents du cas précédent. Un seul chemin de migration, le long de $o \rightleftharpoons M$ est alors possible. Le coefficient de diffusion devient alors :

$$(5.5) \quad D = \frac{a_o^2}{2} \frac{\Gamma_{mo}\Gamma_{om}}{\Gamma_{mo} + 6\Gamma_{om}}$$

Dans le dernier cas (qui correspond au cas de l'azote), nous avons utilisé une expression différente. En effet, nous devons prendre en compte 3 chemins : $t \rightleftharpoons o$, $t \rightleftharpoons M$ et $o \rightleftharpoons M$, comme nous l'avons présenté dans [141]. Le coefficient de diffusion devient alors :

$$(5.6) \quad D_{tom} = \frac{a_o^2}{4} [6\Gamma_{mo}\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 3\Gamma_{mt}\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 6\Gamma_{mo}\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 2\Gamma_{mt}\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{om}\Gamma_{to} + 6\Gamma_{mt}\Gamma_{om}\Gamma_{to} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{ot}\Gamma_{to} + 4\Gamma_{mt}\Gamma_{ot}\Gamma_{to}] / [6\Gamma_{mt}\Gamma_{om} + 4\Gamma_{mo}\Gamma_{ot} + 4\Gamma_{mt}\Gamma_{ot} + 3\Gamma_{mo}\Gamma_{tm} + 18\Gamma_{om}\Gamma_{tm} + 12\Gamma_{ot}\Gamma_{tm} + 2\Gamma_{mo}\Gamma_{to} + 2\Gamma_{mt}\Gamma_{to} + 12\Gamma_{om}\Gamma_{to}]$$

qui fait intervenir les différentes probabilités de saut.

Dans ces différentes expressions interviennent les grandeurs nécessaires au calcul du coefficient de diffusion final que nous allons pouvoir calculer à l'échelle atomique. Nous pouvons donc maintenant discuter des mécanismes élémentaires. Nous allons bien évidemment nous servir des résultats présentés dans la partie précédente, en prenant en compte toutes les positions stables possibles et donc en étudiant les différents chemins possibles.

5.2.2 Mécanismes de diffusion

Comme nous l'avons montré pour l'aluminium [141], des chemins de diffusion plus ou moins complexes peuvent exister même dans le cas des interstitiels dans les cfc. De cette étude nous en avons déduit qu'il est important de bien tenir compte de l'ensemble du paysage énergétique du réseau, aussi simple soit il (en comparaison par exemple des joints de grains). Mais commençons par présenter deux résultats que nous avons obtenus dans le cas de l'aluminium.

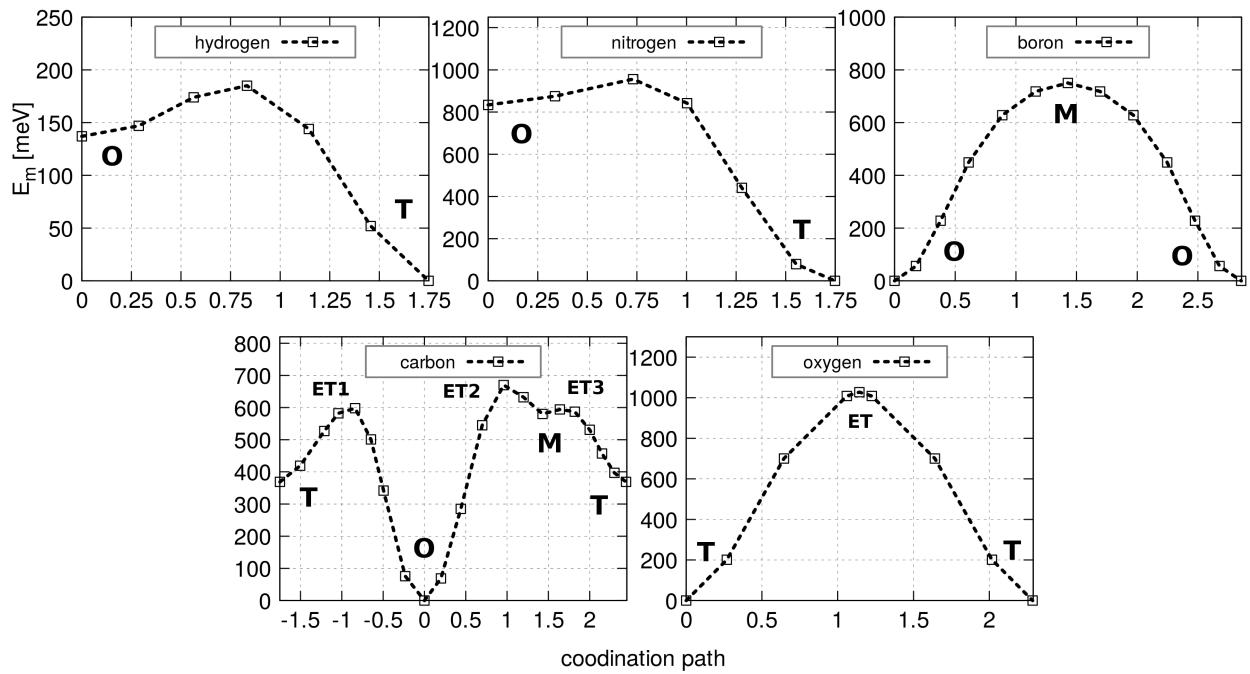


FIGURE 5.9 – Évolution de l'énergie le long des chemins de diffusion pour a) l'hydrogène dans la direction $o \iff t$, b) le carbone C le-long du chemin $o \iff M$, c) l'azote $M-o-t-M$ et d) O le-long du chemin $o-t$ dans l'aluminium [141].

Sur la figure 5.9 nous avons représenté l'évolution de l'énergie le long de différents chemins de réaction.

Jusqu'à présent, dans la littérature, seule la diffusion de o vers t était considérée comme étant la norme du mécanisme de diffusion des interstitiels dans les systèmes cfc. Parfois, des calculs directs entre sites octaédriques (ou tétraédriques quand le site t est plus stable que le site o , comme dans le cas de l'hydrogène dans Al) étaient réalisés, sans se rendre compte que l'état de transition passait par M , configuration qui est un état de transition du second ordre.² Or dans notre étude sur la diffusion des interstitiels dans Al [141], nous avons observé différents mécanismes élémentaires de diffusion : pour l'atome d'oxygène qui est seulement

2. Nous nous sommes intéressés à la diffusion de H et de O en tenant compte de la possibilité de passer par M , en plus du chemin $o-t$ [174]. On observe un petit effet mais seulement à haute température, près du point de fusion.

stable dans les sites tétraédriques, on observe un chemin de diffusion non direct, comme on l'a représenté sur la figure 5.10, dans le cas de H (et dans le cas de N), on trouve une diffusion de t (resp. o) vers o (resp. t), et dans le cas de C et B, on a un mécanisme de diffusion passant par les trois sites, t , o et M , comme nous l'avons représenté sur la figure 5.11.

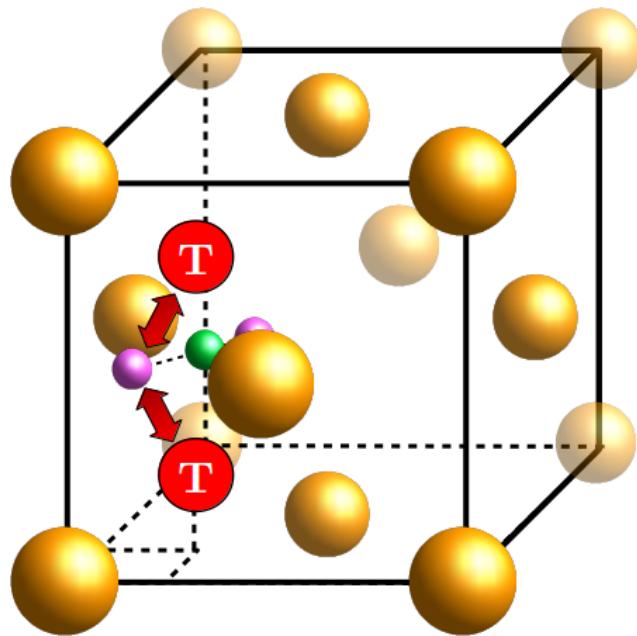


FIGURE 5.10 – Représentation des chemins de migration pour O dans Al. [141] : l'état de transition est un point à droite ou à gauche du point M , on a donc 2 chemins possibles pour aller de t vers t par le même chemin.

Nous avons réalisé une étude similaire dans le cas du nickel. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, certains sauts directs peuvent être éliminés pour décrire la diffusion : M est instable avec deux fréquences imaginaires pour les atomes H et O, alors que dans le cas des atomes C et N, M est une position stable supplémentaire qui doit être pris en compte. L'existence d'un site stable M modifie donc un peu les chemins de diffusion, mais surtout l'expression du coefficient de diffusion. De même dans le cas du carbone, comme nous avons supposé que le site tétraédrique était instable, nous n'avons pas regardé les chemins passant par t . Dans les cas où le site M était stable, nous avons effectué quelques tests en étudiant des sauts directs $M-M$, sans succès. Les simulations NEB montrent, que les interstitiels passent

forcément par les sites o adjacents ; il n'existe pas de chemin direct entre les sites M 1NN.

En conclusion, pour les atomes H et O, un seul chemin a été considéré, le chemin $t\text{-}o$ direct, dans le cas de l'azote, nous avons étudié trois chemins de diffusion, $o\text{-}t$, $o\text{-}M$ et $t\text{-}M$, voir la figure 5.11, et dans le cas des atomes de carbone, un seul saut a été pris en compte, le long du chemin $o\text{-}M$.

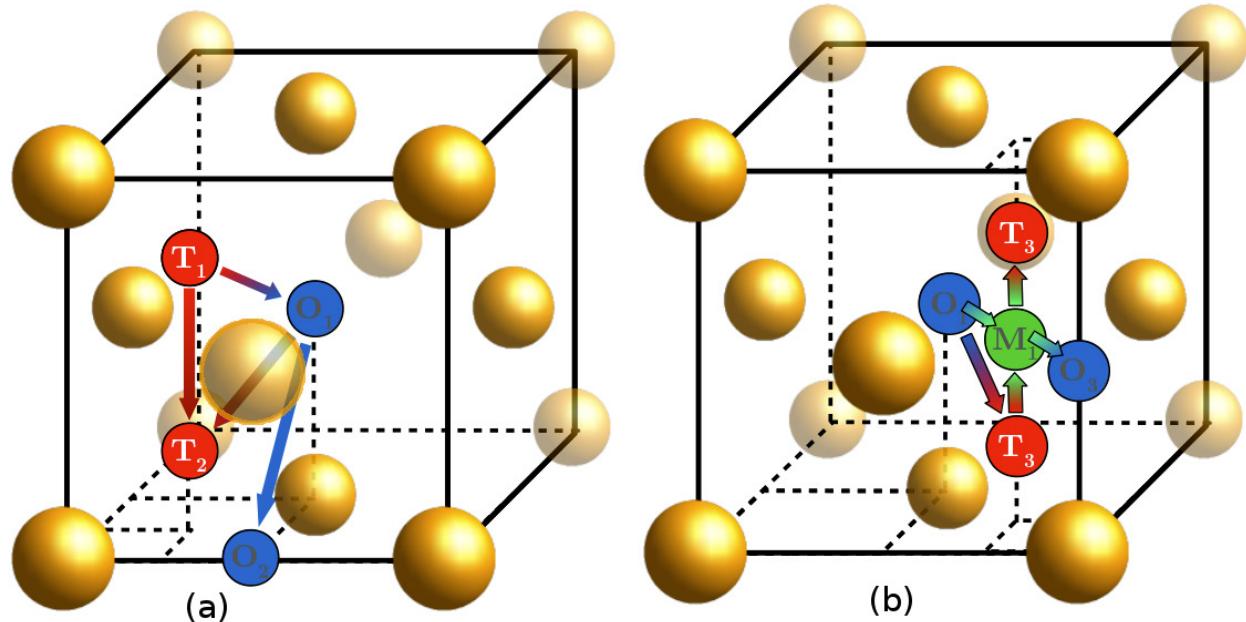


FIGURE 5.11 – Chemins lorsque t et o sont stable (a) et lorsque l'on doit prendre les sites t , o et M (b).

Des calculs NEB ont donc été effectués pour déterminer la position de l'état de transition, calculer les énergies de migration et enfin déterminer au moyen de la méthode de déplacement fini, les constantes de forces interatomiques. Les résultats synthétiques des simulations NEB sont représentés sur la figure 5.12.

À partir des simulations NEB, nous avons déduit les énergies de migration et la position des états de transition. Nous avons donc ensuite calculé pour tous ces états de transitions les constantes de forces inter-atomiques. Avec ces données énergétiques et les propriétés vibrationnelles, cela nous a permis de calculer les probabilités de sauts Γ_{xy} . Dans le tableau 5.4

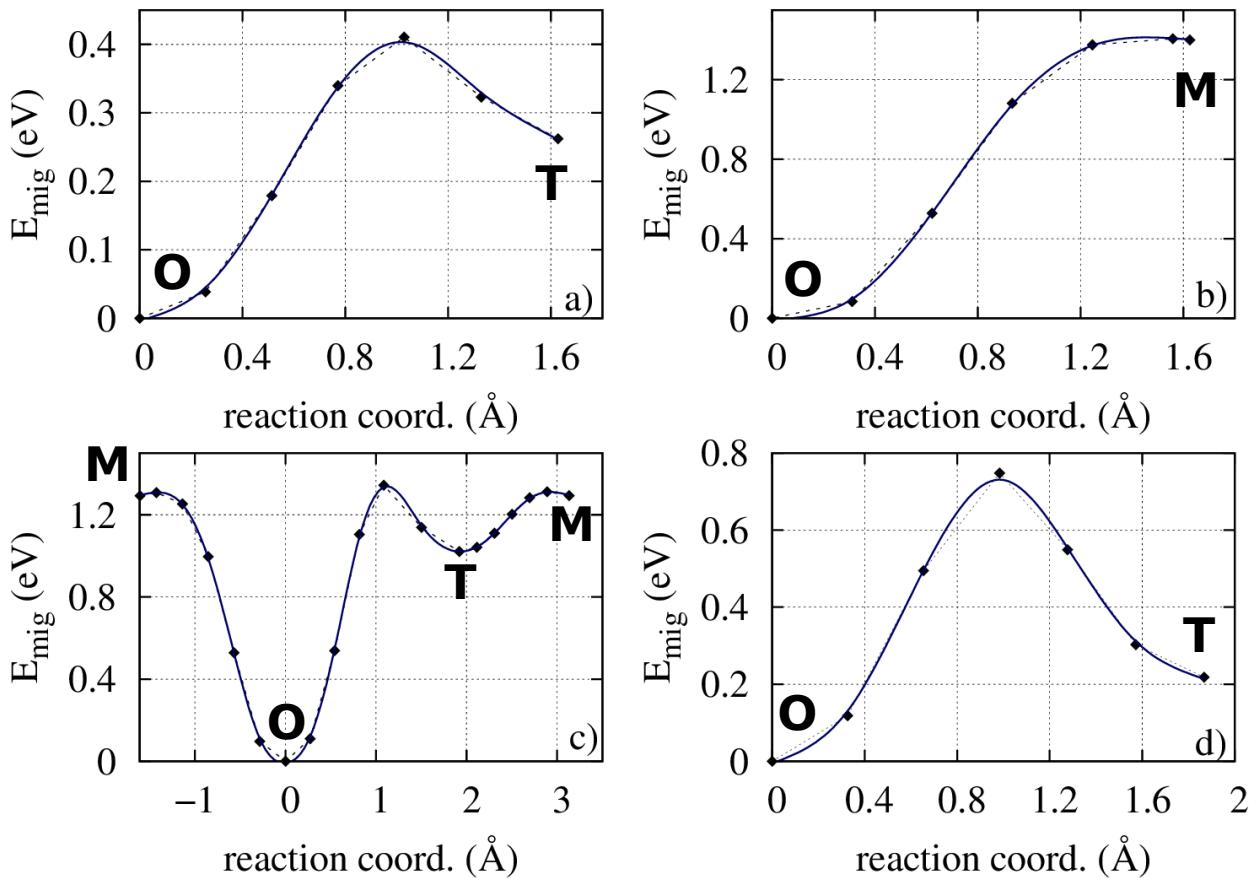


FIGURE 5.12 – Paysage énergétique calculé en NEB pour a) l’hydrogène le-long de $o-t$, b) le carbone le-long $o-M$, c) l’azote selon $M-o-t-M$ et d) l’oxygène le-long du chemin $o-t$.

sont résumés les énergies de migration (E_m).

Les énergies de migration de la diffusion le long des chemins $o-t$ (resp. $t-o$) pour les atomes H et O sont égales à 0.41 (resp. 0.15) et 0.75 (resp. 0.53) eV, respectivement. Il s’agit d’énergies relativement petites. La faible valeur de l’énergie de migration de l’atome H peut être corrélée à sa petite taille et à la faible interaction électronique qu’à l’atome d’hydrogène avec les atomes du réseau (sa densité de charge est localisée, comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent 4.2). On remarquera que l’état de transition est localisé au 2/3 de la distance $o-t$, au niveau d’une des faces du tétraèdre, face composée de trois atomes de nickel.

Pour l’oxygène, en dépit d’une forte interaction avec le métal, E_m est faible. En outre,

TABLE 5.4 – Nous reportons les énergies de migration des différents chemins (E_m , en eV).

	H	C	N	O
<i>o-t</i>	0.41	-	1.34	0.75
<i>t-o</i>	0.15	-	0.32	0.53
<i>o-M</i>	-	1.42	1.31	-
<i>M-o</i>	-	0.02	0.02	-
<i>t-M</i>	-	-	0.29	-
<i>M-t</i>	-	-	0.02	-

l'état de transition est alors localisé à peu près au milieu du chemin *o-t*.

En ce qui concerne la migration le long du chemin *o-M*, pour les atomes C et N, les barrières sont similaires et sont égales à celles du chemin *o-M*. La différence d'énergie entre les sites *o* et *M*, E_m , pour quitter le site *M* est très faible en énergie (moins 10 meV). Pour les atomes de N, E_m est à peu près la même pour aller de *o* à *t* que de *o* à *M*. La probabilité de saut sera très certainement du même ordre de grandeur, il sera alors nécessaire de prendre en compte les différents chemins pour le calcul du coefficient de diffusion.

Les résultats sont donc en très bon accord avec les valeurs de la littérature : pour les atomes d'hydrogène, Wimmer [42] et Wang [153] ont obtenus respectivement les valeurs de 0.47 et 0.44 eV ; pour l'oxygène 0.53/0.70 eV [84], and 0.28/1.31 eV [84] for N atoms. En analysant le chemin *o-o* pour le carbone, Siegel [117] et Connétable [84] ont obtenu des valeurs, 1.62 et 1.65 eV, respectivement, en excellent accord avec les nôtres. Comme on peut le voir pour les atomes N et C, la position de l'état de transition le long de l'axe *o-o* est plus petite que le déplacement carré moyen des atomes (\bar{d}_T , voir ci-dessus). Les oscillations dues à la température conduisent à exclure *M* sites. Nous comparerons davantage nos résultats aux données expérimentales, en nous basant sur le calcul du coefficient de diffusion.

5.2.3 Effets de la température

Comme pour le calcul des effets de la température sur les énergies de solubilité des interstitiels, nous avons regardé comment pouvait évoluer les énergies de migration en fonction de T. Nous avons donc calculé dans 2 cas (600 et 1200K) comment les énergies de migration pouvait évoluer. Nous avons donc réalisé différents calculs NEB en fixant le volume de la boite de simulation, en imposant une expansion thermique. Les calculs ont été réalisés sur des super-mailles $2 \times 2 \times 2$. Nous avons résumé sur la figure 5.13 les énergies de migration pour les tous les chemins de toutes les espèces.

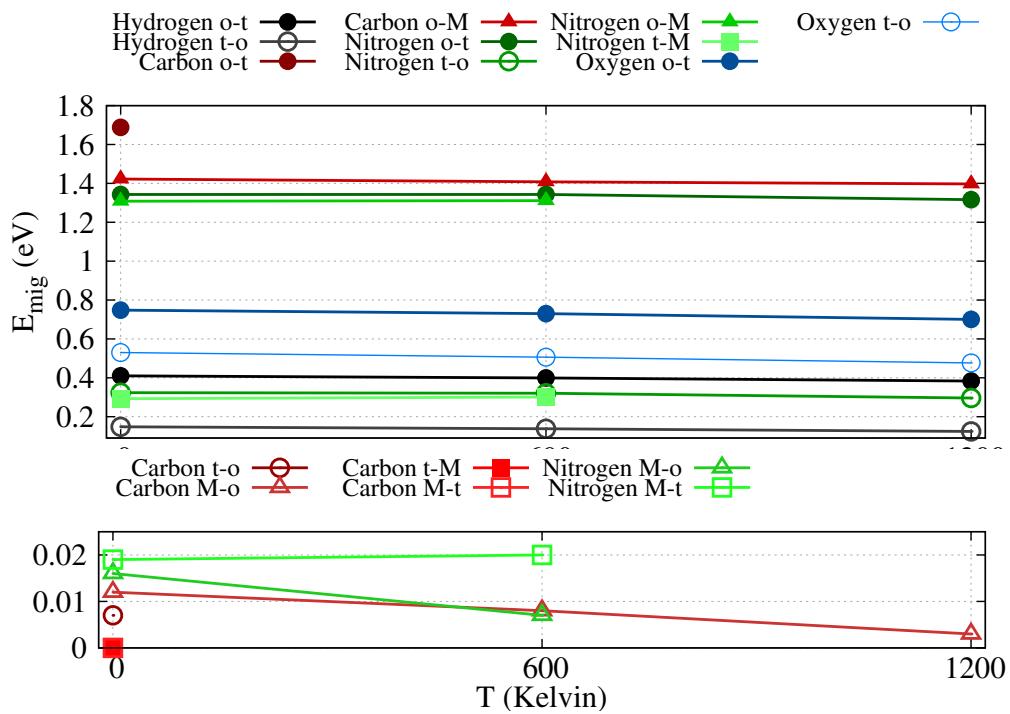


FIGURE 5.13 – Évolution des énergies de migration en fonction de la température pour chacune des espèces considérées.

On constate que les effets de la température sur les énergies de migration sont faibles. Nous n'observons aucun changement spécifique de comportement dans les cas étudiés. Dans tous les cas, l'énergie de migration diminue (d'environ 20 meV max), ce qui peut s'expliquer par le fait que sous l'effet de la température le réseau se dilate facilitant le mouvement des

atomes.

5.2.4 Probabilités de saut

À partir de ces différents résultats présentés ci-dessus (énergies de migration et énergies libres des états stables et des états de transition), nous avons calculé dans chacun des cas les probabilités de saut entre sites en fonction de la température.

a) Cas de l'hydrogène

Dans le cas de l'hydrogène, nous avons représenté sur les figures 5.14 et 5.15 les 2 probabilités de saut, Γ_{ot} et Γ_{to} , qui nous sont nécessaires au calcul du coefficient de diffusion. Nous

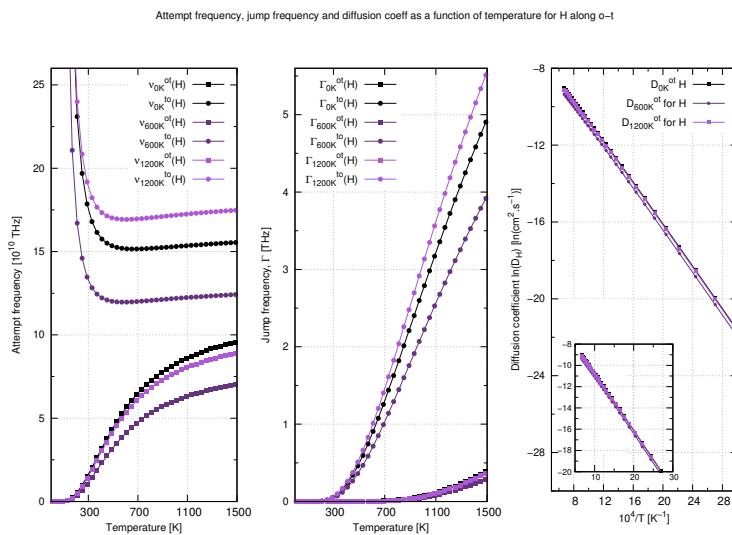


FIGURE 5.14 – Probabilités de saut de l'atome d'hydrogène en fonction de T pour des données calculées à 0K.

constatons qu'il y a une modification des probabilités de sauts, mais l'effet, à la fin, sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène est faible, et ceci même lorsque l'on prend en compte les effets de température sur les énergies de migration (figures 5.15).

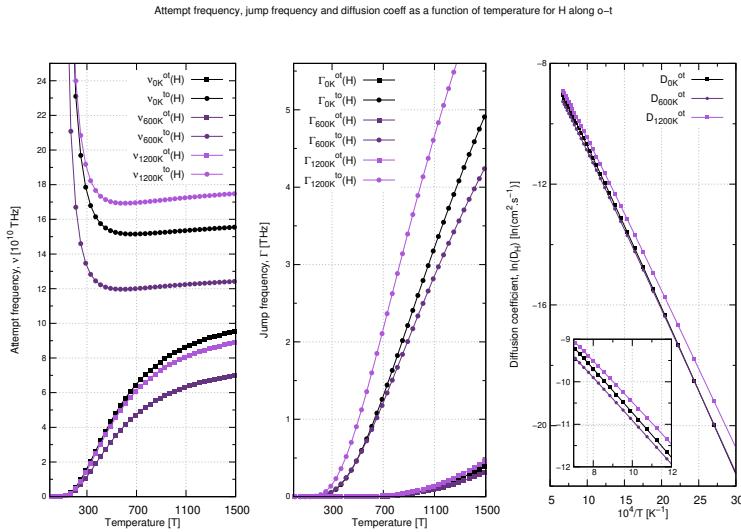


FIGURE 5.15 – Probabilités de saut de l’atome d’hydrogène en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.

b) Cas du carbone

Dans le cas du carbone, nous avons représenté sur les figures 5.16 et 5.17, Γ_{om} et Γ_{mo} .

Dans le cas du carbone, on constate que l’effet de la température est extrêmement faible.

c) Cas de l’azote

Dans le cas de l’azote, nous avons représenté sur les figures 5.18 les différentes grandeurs intervenant dans D , à savoir Γ_{om} , Γ_{mo} , Γ_{tm} , Γ_{mt} , Γ_{ot} et Γ_{to} .

d) Cas de l’oxygène

Nous finissons par le cas de l’oxygène pour lequel nous avons besoin que de deux probabilités de saut, Γ_{ot} et Γ_{to} . Nous avons représenté sur les figures 5.19 et 5.20 ces grandeurs.

On constate que dans le cas de l’oxygène, il y a à la fin un petit effet de la température sur son coefficient.

Pour conclure, nous constatons que dans les 4 cas présentés, les effets de la température

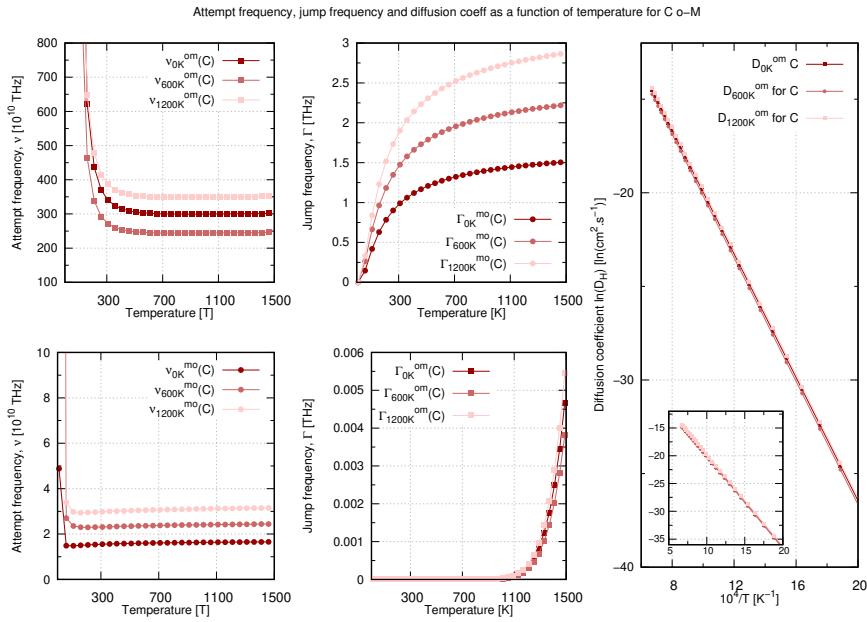


FIGURE 5.16 – Probabilités de saut de l’atome du carbone en fonction de T pour des données calculées à 0K.

sont suffisamment faibles pour que le résultat final d’un calcul à 0K soit suffisant pour capturer la physique.

5.2.5 Calcul des coefficients diffusion

Nous avons maintenant toutes les grandeurs nécessaires pour remonter au coefficient de diffusion dans le métal. Au moyen des valeurs DFT que nous avons obtenus : énergies de migration, fonction de partition de vibration et analyse du mécanisme de diffusion. À partir des formules données ci-dessus et en utilisant les données calculées, nous avons tracé sur les figures 5.21 et 5.22, les différents coefficients de diffusion. Nous avons reporté les données expérimentales et ensuite extrait D_o et les énergies d’activation (E_a), au moyen d’un ajustement de type Arrhenius. Les différentes valeurs (théoriques et expérimentales) sont données dans le tableau 5.5.

Tout d’abord Oo remarque que nous reproduisons avec une grande précision le coefficient de diffusion de l’hydrogène, du carbone et de l’azote, voir tableau 5.5. Les valeurs des énergies

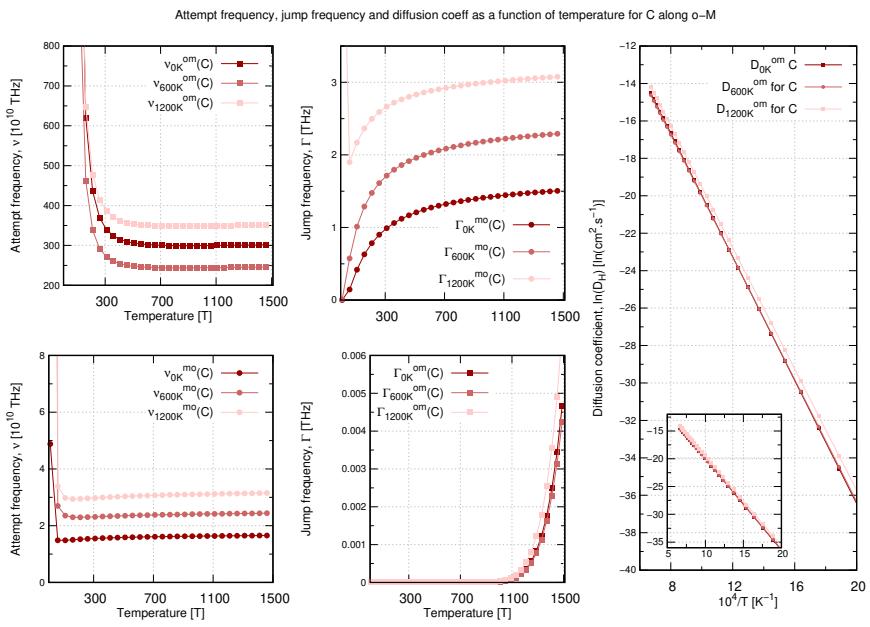


FIGURE 5.17 – Probabilités de saut de l’atome de carbone en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.

d’activation obtenues lors de l’ajustement par une loi d’Arrhenius de D , sont en excellents accords avec les valeurs de la littérature. Il en est de même pour le préfacteur D_o . Dans ces trois cas, la DFT permet donc de reproduire avec précision des coefficients de diffusion. La diffusion par un mécanisme interstitiel permet de comprendre parfaitement le processus à l’échelle atomique de diffusion.

Dans le cas de l’oxygène on remarque par contre un très fort désaccord entre le modèle et les données expérimentales. Notre valeur de D théorique est significativement plus rapide qu’expérimentalement. Notre approche ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux. On peut donc supposer que les atomes H, C et N diffusent bien par un mécanisme interstitiel, alors que l’oxygène diffuse au moyen d’un autre processus. Il faut donc faire intervenir des mécanismes plus complexes pour arriver à comprendre les processus élémentaires de diffusion dans le cas de l’oxygène. Pour expliquer ce désaccord, sans trop anticiper sur les résultats des chapitres suivants, nous pouvons supposer que l’oxygène ne diffuse pas uniquement en interstitiel. Nous verrons plus loin que l’oxygène diffère des autres espèces de par sa

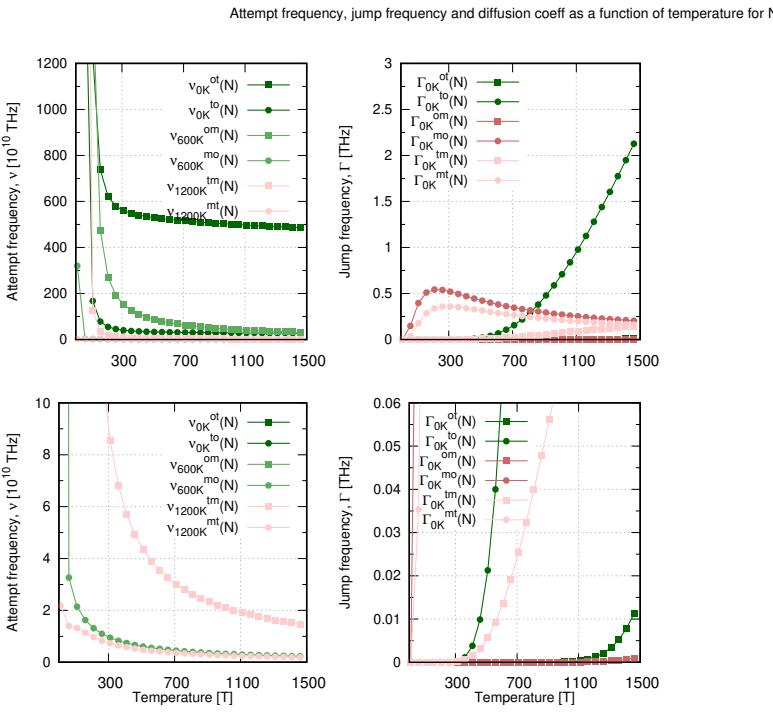


FIGURE 5.18 – Probabilités de saut de l’atome de l’azote en fonction de T pour des données calculées à 0K.

propension à interagir fortement avec le nickel et son aptitude à former facilement des amas. Ce sont donc probablement ces amas qui vont piéger et ralentir la diffusion de O dans Ni. Nous y reviendrons dans la suite.

5.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre l’étude de la diffusion de l’hydrogène, du carbone, de l’azote et de l’oxygène en solution solide (en dilution infinie) au moyen de simulations DFT. Nous avons déterminé étudié les mécanismes élémentaires et déterminé les coefficients de diffusion et nous avons comparé nos résultats théoriques aux données de la littérature. Nous constatons que dans le cas de N, H et C, la modélisation permet de reproduire avec une grande précision les données expérimentales. Nos résultats permettent de valider les chemins de diffusion identifiés. Dans le cas de l’oxygène, on notera un fort désaccord entre la théo-

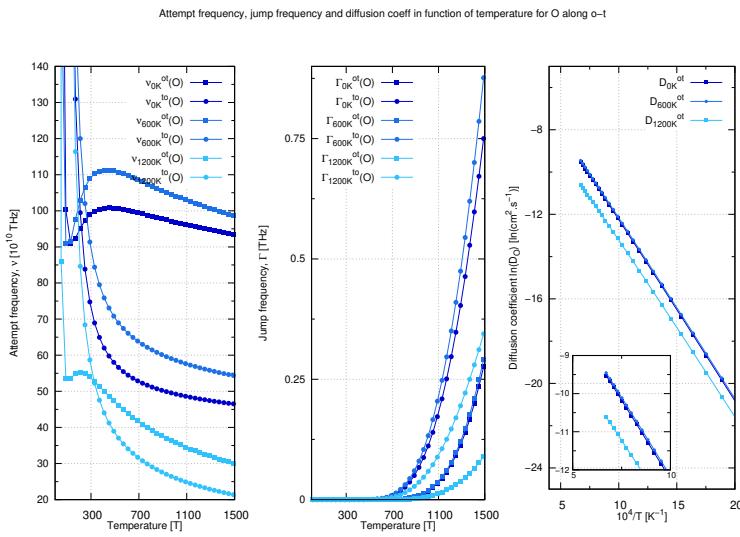


FIGURE 5.19 – Probabilités de saut de l’atome de l’oxygène en fonction de T pour des données calculées à 0K.

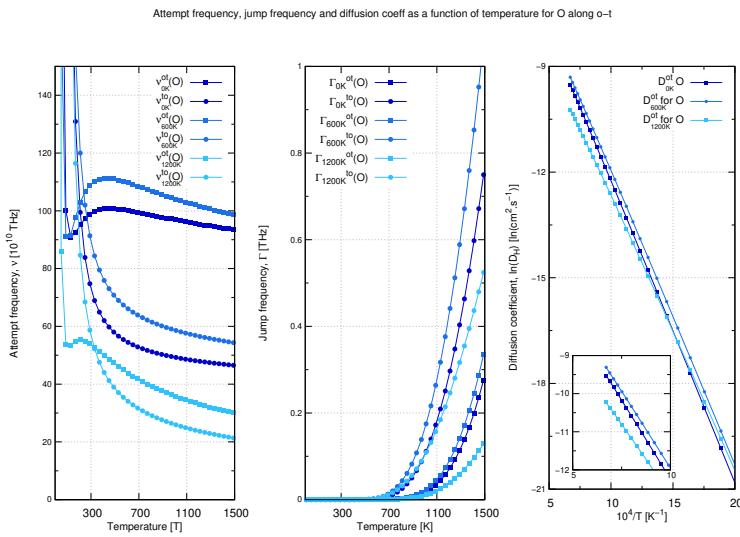


FIGURE 5.20 – Probabilités de saut de l’atome de l’oxygène en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.

rie et l’expérience. On peut penser que le mécanisme de diffusion simulé ne correspond pas aux mécanismes ayant lieu au sein du métal. Nous allons donc maintenant nous intéressé à l’interaction des interstitiels et les défauts ponctuels, et la formation d’amas.

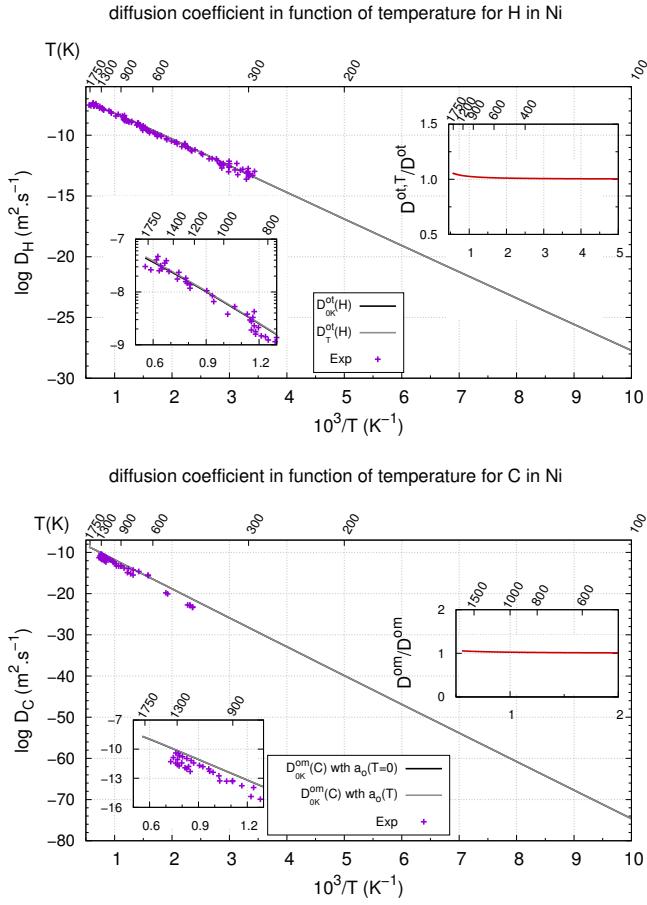


FIGURE 5.21 – Coefficients de diffusion : comparaison entre résultats théorique et données expérimentales. Les données expérimentales ont été extraites des travaux de Berry [160] pour le carbone, du papier de Wimmer [42] pour l’hydrogène.

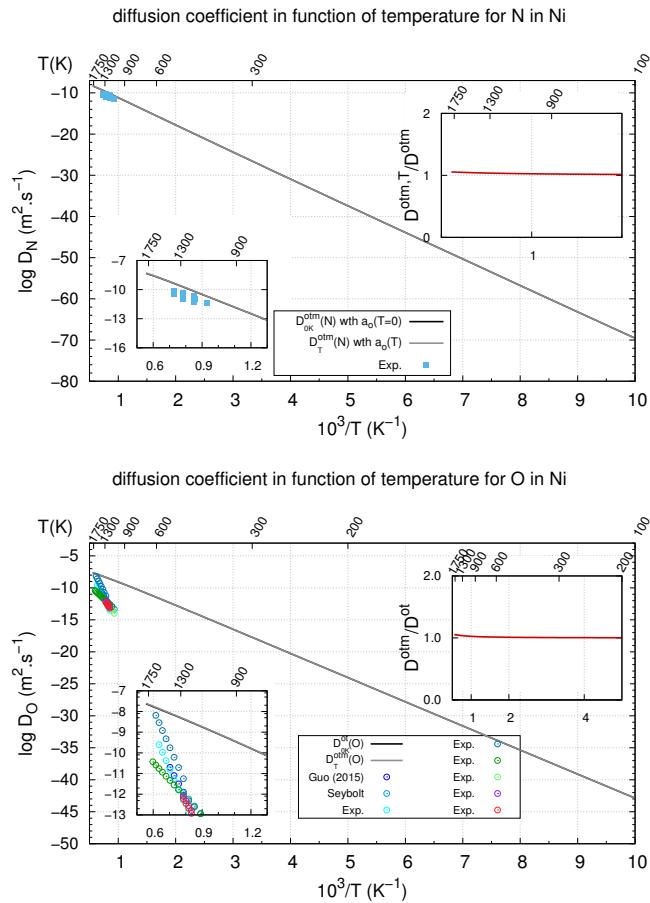


FIGURE 5.22 – Coefficients de diffusion : comparaison entre résultats théorique et données expérimentales. Les données expérimentales ont été extraites des travaux de Krupp [167] pour l'azote et du manuscrit de thèse de A. Prillieux [130] pour l'oxygène.

TABLE 5.5 – Énergies d'activation (E_a , en eV) et coefficients de diffusion (D_o , en m^2/s) obtenus d'un ajustement sur une loi d'Arrhenius : comparaison entre valeurs théoriques et expérimentales.

	H	C	N	O
E_a (in eV)				
Ce travail	0.42	1.40	1.28	0.94
Théo.	0.47 [42] 0.41 [84]	1.72 [117] 1.68 [84]	1.33 [84]	0.71 [84]
Exp.	0.42 [158]	1.54-1.71 [106, 113, 166]	1.30 [168]	
D_o (in m^2/s^{-1})				
Ce travail	$9.5 \cdot 10^{-7}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$
Théo.	$38.4 \cdot 10^{-7}$ [42] $13.1 \cdot 10^{-7}$ [84]	$0.63 \cdot 10^{-5}$ [84]	$0.18 \cdot 10^{-5}$ [84]	$1.15 \cdot 10^{-6}$ [84]
Exp.	$1.8\text{--}6.9 \cdot 10^{-7}$ [155, 158]	-	$4.6 \cdot 10^{-5}$ [168]	

CHAPITRE 5 – DIFFUSION
DES INTERSTITIELS –



Troisième partie

Interactions interstitiels-défauts ponctuels



Chapitre 6

Étude des amas de paires

Sommaire

6.1	Les paires X_2	175
6.1.1	Étude des interactions X_2	175
6.1.2	Grandeurs volumiques	183
6.1.3	Volumes de Voronoï	186
6.1.4	Les transferts de charge des paires X_2	188
6.2	Étude des interactions XY	192
6.2.1	Stabilité géométrique des paires	193
6.2.2	Stabilité relative	198
6.2.3	Volumes	199
6.2.4	Transfert de charge	205
6.3	Les amas VX :	205
6.3.1	Stabilité des configurations	208
6.3.2	Énergies de formation et de liaison	209
6.3.3	Grandeurs volumiques	211
6.3.4	Charge de Bader	212
6.3.5	Différence de densité de charge	213

Dans les chapitres précédents nous avons présenté une étude détaillée de la stabilité et de la diffusion des différents atomes en insertion en les considérant isolés. Mais la présence de plusieurs espèces chimiques en solution au sein de la matrice métallique entraîne l'existence ou non d'interactions entre ces différentes espèces. Nous nous sommes intéressés aux interactions pouvant exister entre les espèces en insertion H, C, N et O, la lacune et la bilacune, précédemment étudié dans les chapitres 3 et 4.

Un certain nombre d'amas ont été étudiés au cours de cette thèse et peuvent être regroupés en 2 ensembles :

- les amas constitués d'un seul type de défaut, de même nature, pouvant être qualifiés d'homogène,
- les amas constitués de plusieurs défauts de nature (une lacune et un atome d'oxygène par exemple) ou nature chimique différentes (un atome de carbone et un atome d'azote par exemple) que nous pouvons désigner comme mixte.

et pour chacun de ces amas plusieurs configurations ont été explorées.

Nous désignons par famille l'ensemble des amas constitué du même nombre de constituants de chaque espèce. De la même manière qu'aux chapitres précédant (3 et 4), nous avons étudié l'énergie de formation $E^f [V_nX_p]$ des amas. Nous avons également calculé pour chaque amas, l'énergie de liaison et l'énergie de ségrégation ainsi que différents paramètres de volume, le volume de formation, la différence de volume de Voronoï, et la charge de Bader des constituants.

Après avoir présenté l'étude des espèces isolées dans le métal, nous allons nous intéresser à la possibilité de former des amas pour les 4 espèces étudiées, à savoir H, C, N et O. Différents types d'amas vont être considérés. De ces résultats et au moyen d'un modèle thermodynamique, nous devrions pouvoir savoir sous quelle forme ces espèces se trouvent dans le nickel.

Notre étude des amas est organisée en 2 parties. Tout d'abord nous allons présenter les résultats des amas formés exclusivement de constituants interstitiels, puis suivra l'étude des amas contenant une et deux lacunes.

6.1 Les paires X_2

Les premiers types d'amas susceptibles de se former sont les amas de la famille XY (où X et Y sont l'hydrogène, le carbone, l'azote ou l'oxygène) résultant de la liaison entre 2 défauts interstitiels initialement en interaction uniquement avec les atomes de nickel du réseau. Cette famille d'amas est susceptible d'apparaître si elle est favorable d'un point de vue thermodynamique. Plusieurs configurations sont possibles pour les paires XY . Les configurations, que nous avons décidées d'explorer, s'inspirent des résultats obtenus des sites stables des éléments isolés. Pour rappel, l'hydrogène et l'oxygène sont stables en sites octaédriques et tétraédriques, le carbone est stable dans les sites octaédriques et M , l'azote est, quant-à lui, stable sur les 3 sites d'insertion. Les configurations des différentes paires X_2 étudiées ont été représentées sur la figure 6.1.

Ainsi, pour les paires $H - H$ et $O - O$, 6 configurations (celles représentées figures 6.1 a), b) et c) ont été explorées. Pour les paires $C - C$ et $N - N$, nous avons vu dans le chapitre 4 que C et N sont stables sur le site M , ainsi les configurations explorées sont les mêmes que pour les paires $O - O$ et $H - H$ auxquelles nous avons rajouté les configurations représentées sur la figure 6.1 d), incluant le site M . Pour le carbone, les configurations incluant les sites tétraédriques ont été explorées pour deux raisons. La première est que le site tétraédrique est un site d'insertion classique des réseaux cubiques à faces centrées, la seconde est que l'interaction entre les deux atomes pourrait stabiliser l'atome (ou les deux atomes) en site tétraédrique.

Pour finir, en plus des paires homogènes $X - X$, nous nous sommes également intéressés aux paires de défauts où les 2 atomes sont de nature différentes $X-Y$. Dans le cas de ces dernières, les atomes de O et H ont été placés en sites octaédriques ou en sites tétraédriques, tandis que pour C et N , ceux-ci ont été placés soit o , t ou M .

6.1.1 Étude des interactions X_2

Afin de juger de la stabilité des paires, nous nous sommes intéressés aux énergies de liaison des paires $X-X$. Nous les avons rapportées dans le tableau 6.1.

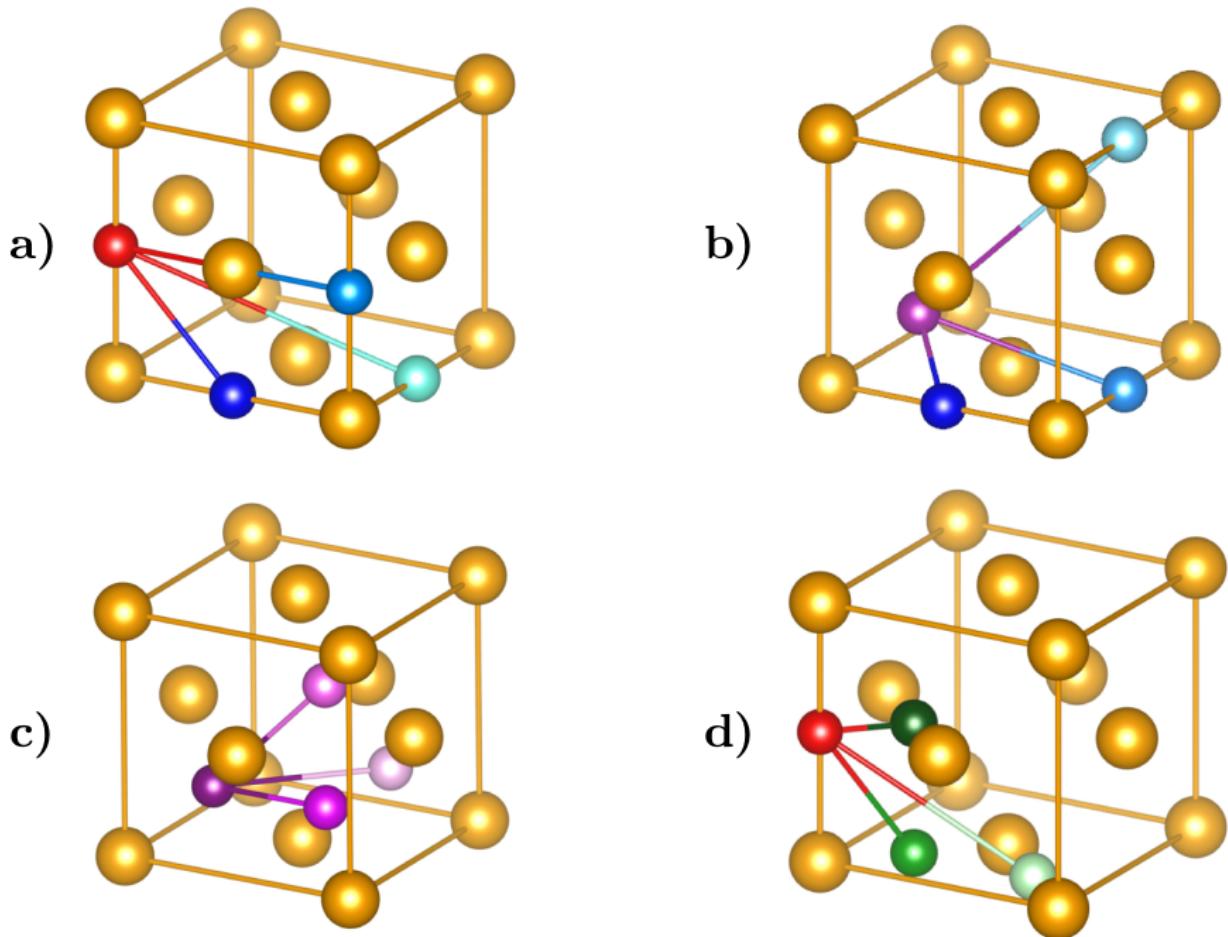


FIGURE 6.1 – Représentation des configurations des amas XY . **a)** (respectivement **b**) X est en site octaédrique, sphère rouge (respectivement site tétraédrique, sphère violette foncée) et Y en site octaédrique 1NN (sphère bleue foncée), 2NN (sphère bleue) et 3NN (sphère bleue claire). **c)** X est en site tétraédrique (sphère violette foncée) et Y en site tétraédrique 1NN (sphère rose foncée), 2NN (sphère rose) et 3NN (sphère rose claire). **d)** X est en site octaédrique (sphère rouge) et Y en site M 1NN (sphère verte foncée), 2NN (sphère verte) et 3NN (sphère verte claire).

TABLE 6.1 – Énergies de formation E_f , de liaison E_l ainsi que le facteur de multiplicité géométrique \mathcal{G}_{conf} des différents amas de type X_2 de configuration. Les charges de Bader \mathcal{B}_C (en unité d'électron e^-) des 2 atomes de la paire sont également données.

X_2	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
H_2	${}^oH_1^oH$	6	0.138	-0.020	1.3	1.2
	${}^oH_2^oH$	3	0.153	-0.005	1.4	1.4
	${}^oH_3^oH$	12	0.156	-0.002	1.4	1.2
	${}^oH_1^tH$	8	0.533	0.375	1.2	1.3
	${}^oH_2^tH$	24	0.399	0.241	1.3	1.3
	${}^oH_3^tH$	24	0.412	0.254	1.3	1.3
	${}^tH_1^tH$	12	0.657	0.499	1.2	1.2
	${}^tH_2^tH$	24	0.635	0.477	1.3	1.3
	${}^tH_3^tH$	8	0.649	0.491	1.3	1.3
C_2	${}^oC_1^oC$	6	1.298	0.121	4.6	4.6
	${}^oC_2^oC$	3	1.263	0.086	4.7	4.7
	${}^oC_3^oC$	12	1.096	-0.081	4.7	4.7
	${}^oC_1^tC$	8	3.731	2.554	4.5	4.5
	${}^oC_2^tC$	24	————— instable —————			
	${}^oC_3^tC$	24	————— instable —————			
	${}^oC_1^MC$	12	————— instable —————			
	${}^oC_2^MC$	24	3.261	2.084	4.7	4.7
	${}^oC_3^MC$	24	————— instable —————			
	${}^tC_1^tC$	12	4.371	3.194	4.6	4.4
N_2	${}^tC_2^tC$	24	————— instable —————			
	${}^tC_3^tC$	4	4.323	3.146	4.5	4.5
	${}^oN_1^oN$	6	1.623	0.188	5.9	6.1
	${}^oN_2^oN$	3	1.425	-0.010	6.1	6.1
N_3	${}^oN_3^oN$	12	1.350	-0.085	6.1	5.9
	${}^oN_1^tN$	8	3.973	2.538	5.9	5.8

continue à la page suivante.....

X_2	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
	${}^oN_2^tN$	24	2.507	1.072	6.0	5.8
	${}^oN_3^tN$	24	2.356	0.921	6.1	5.8
	${}^oN_1^M N$	12	4.781	3.346	5.7	5.6
	${}^oN_2^M N$	24		instable		
	${}^oN_3^M N$	24		instable		
	${}^tN_1^tN$	12	4.213	2.779	5.8	5.8
	${}^tN_2^tN$	24	3.473	2.038	5.8	5.8
	${}^tN_3^tN$	4	3.193	1.758	5.8	5.8
O_2	${}^oO_1^oO$	6	0.707	-0.298	6.9	6.9
	${}^oO_2^oO$	3	0.802	-0.203	7.0	6.9
	${}^oO_3^oO$	12	0.878	-0.127	6.9	6.9
	${}^oO_1^tO$	8		instable		
	${}^oO_2^tO$	24	0.922	-0.084	7.0	6.9
	${}^oO_3^tO$	24	0.935	-0.070	7.0	6.9
	${}^tO_1^tO$	12	1.452	0.447	6.9	6.9
	${}^tO_2^tO$	24	0.888	-0.117	6.9	6.9
	${}^tO_3^tO$	8	0.719	-0.286	6.9	6.9

a) **Énergies de formation et de liaison** Nous allons comparer les énergies de formation des configurations ${}^oX_i^tX$ ($i = 1, 2$ et 3) avec la somme des énergies de formation de l'élément considéré en site octaédrique et tétraédrique ($E_f [X, o] + E_f [X, t]$). Pour les configurations ${}^tX_i^tX$, ($i = 1, 2$ et 3), nous avons aussi comparé les énergies de formation de cette paire avec l'énergie de formation de l'élément en site tétraédrique.

Cas de H_2 : Les plus faibles valeurs des énergies de formation pour la paire H_2 sont celles des configurations pour lesquelles les 2 atomes d'hydrogène occupent des sites octaédriques. Les valeurs d'énergies de liaison associées E_l sont respectivement égales à -0.020 , -0.005 et -0.002 eV pour les configurations ${}^oX_1^oX$, ${}^oX_2^oX$ et ${}^oX_3^oX$. La valeur négative de ces énergies

de liaison signifie que l'énergie du système est moins élevée lorsque les 2 atomes d'hydrogène forment une paire suivant ces configurations par rapport cas où les 2 atomes d'hydrogène sont dissociées. D'un point de vue thermodynamique, ces configurations sont alors favorables vis-à-vis du cas où 2 atomes d'hydrogènes sont isolés en sites octaédriques. Remarquons également que la valeur de l'énergie de liaison pour ces 3 configurations augmente (l'interaction H-H est donc répulsive) lorsque la distance entre les 2 atomes d'hydrogène augmente. L'interaction est donc >0 , mais de faible portée.

Pour les autres configurations impliquant des sites tétraédriques, les énergies de formation sont plus élevées. Les configurations ${}^tX_i^tX$ ($i = \{1, 2, 3\}$) ont les valeurs d'énergie de formation les plus élevées, ensuite on trouve les configurations ${}^oX_i^tX$ qui ont des énergies de formation élevées. Dans tous les cas, les énergies de formation des configurations ${}^tX_i^tX$ sont les plus élevées (0.1 à 0.2 eV). Les énergies de liaison pour les configurations composées d'au moins un site tétraédrique sont positives, ces configurations ne sont pas favorables et donc thermodynamiquement peu probables.

Pour le cas de la paire on obtient H_2 , $E_f [H, o] + E_f [H, t]$ égal à 0.418 eV¹, et $+2E_f [H, t]$ à 0.678 eV¹. En prenant ces différentes références, nous obtenons que $E_l [{}^oX_i^tX]$ est égale à 0.115, -0.019 et -0.006 et $E_l [{}^tX_i^tX]$ égale à -0.021, -0.043 et -0.029 pour $i = \{1, 2, 3\}$. Nous constatons alors qu'en prenant en compte la différence de site d'insertion dans les configurations de H_2 afin de calculer les énergies de liaison, les deux atomes d'hydrogène forment une liaison favorable sauf dans le cas de la configuration ${}^oX_1^tX$. Contrairement au cas des configurations ${}^oX_1^oX$, nous n'observons pas de variation spécifique de l'énergie de liaison en fonction de la distance entre les deux atomes d'hydrogène.

Cas de C_2 : Pour les paires de carbone, nous avons obtenu que les configurations ${}^oX_i^oX$ ($i = 1, 2$ et 3) sont stables, mais uniquement lorsque les atomes de carbone sont situés en sites

1. Dans le cas des amas, les critères de simulation sont moins poussés, nous avons utilisé une grille de point $\vec{\mathbf{K}} = 4^3$, une énergie de coupure $E_{cut} = 600$ eV. Les énergies des éléments en insertion ont donc été recalculées avec ces critères dans un souci de cohérence. Nous obtenons alors pour l'hydrogène $E_f [H, o] = 0.079$ eV et $E_f [H, t] = 0.339$ eV. Les énergies de formation sont différents qu'au chapitre précédent, nous avons $\Delta E_f [H, o] =$ et $\Delta E_f [H, o] =$ eV.

octaédriques et sur la sphère des 3^{eme} plus proches voisins. La paire est alors favorable d'un point de vue thermodynamique, en comparaison de la configuration où les 2 atomes de carbone sont isolés en *o*. Comme nous l'avons vu au chapitre 4, l'atome de carbone isolé en *t* n'est pas stable. Nous avons donc envisagé que l'interaction avec un second atome de carbone pourrait conduire à la stabilisation de celui-ci en site tétraédrique. C'est ce que nous avons voulu vérifier en étudiant les configurations $^oX_i^tX$ et $^tX_i^tX$. Cependant, nous constatons que les configurations initiales où l'un des atomes de carbone occupe un site octaédrique et le second un site tétraédrique ne sont pas stables à l'exception de la configuration où 1 seul C est en site tétraédrique. De même pour les configurations où les deux atomes de carbone occupent des sites tétraédriques, deux des configurations sont stables : celle où les deux atomes de carbone sont sur deux sites tétraédriques 1NN et celui où ils sont sur deux sites tétraédriques 3NN.

Afin de s'assurer que la stabilité de ces 3 configurations n'est pas liée à un piégeage induit par une géométrie particulière, nous avons calculé les fréquences de vibrations² d'un des atomes de carbone pour chacune des 2 configurations. Pour la configuration $^oX_1^tX$, les fréquences de l'atome de carbone en site tétraédrique sont : 27.227 THz (112.6 meV), 15.982 THz (66.1 meV) et 15.967 THz (66.0 meV). Pour la configuration $^tX_1^tX$, les fréquences de vibrations de l'atome de carbone sont : 27.475 THz (113.6 meV), 17.917 THz (74.1 meV) et 16.030 THz (66.3 meV). Enfin, pour la configuration $^tX_3^tX$, on trouve : $f_1 = 19.514$ (80.7 meV), $f_2 = 19.316$ (79.9 meV) et $f_3 = 19.315$ (79.9 meV). Aucune fréquence de l'atome de carbone considéré dans les configurations $^oX_1^tX$, $^tX_1^tX$ et $^tX_3^tX$ n'est imaginaire, les atomes de carbone sont donc bien dans des configurations stables dans les sites *t* lorsqu'ils forment des amas. Le second atome de carbone dans les configurations $^tX_1^tX$ et $^tX_3^tX$ est également stable ce qui implique que les 2 configurations sont stables. Bien que le carbone isolé en site *t* est instable, les atomes de carbone en *t* dans ces 3 configurations sont stables grâce à la présence du second atome de la paire. Cette stabilité peut s'expliquer par une déformation élastique locale induite par la paire C_2 dans ces configurations et/ou par l'interaction électronique des

2. Les fréquences de vibrations ont été calculées avec VASP par la méthode des déplacements finis avec les critères de simulation : $E_{cut} = 400$, $EDIFF = 1^{-6}$, $EDIFFG = -1 \times 10^{-2}$ et une grille de points $\vec{\mathbf{K}}$ de 4^3 générée par la méthode de Monkhorst-Pack.

atomes de carbone entre eux et/ou les atomes de nickel autour de C_2 . Nous reviendrons sur ces 2 arguments dans les paragraphes suivants.

Comme précisé dans le chapitre 4, le carbone est stable en site M . Nous avons donc aussi étudié trois configurations de C_2 , où l'un des atomes de carbone est en site M , alors que le second occupe un site o proche, comme représenté sur la figure 6.1 d). Seule la configuration $^oX_2^MX$ est stable. Cependant son énergie de liaison est positive et élevée. Cette configuration n'est donc pas favorable énergétiquement par rapport à 2 atomes de carbone isolés en site o .

Pour le cas des paires de carbone, nous obtenons $E_f[C,o] + E_f[C,t] = 2.857$ eV et $2E_f[C,t] = 4.538$ eV. $E_l[^oX_1^tX]$ est alors égale à 0.874, et $E_l[^tX_i^tX]$ égale à -0.167 et -0.215 pour $i = \{1, 3\}$. L'énergie de liaison $E_l[^tX_i^tX]$ est donc plus forte (attractive) dans la configuration 3NN que dans la configuration 1NN.

Cas de N_2 : Pour les paires d'azote, les configurations, dont les énergies de formation sont les plus faibles, sont $^oX_i^oX$ ($i = \{1, 2, 3\}$). Leurs énergies de liaison sont égales à 0.188, -0.010 et -0.085 eV. Les configurations où interviennent 1 et 2 sites tétraédriques sont stables, mais elles possèdent des énergies de formation plus élevées et sont alors moins favorables énergétiquement par rapport à 2 atomes d'azote isolés. De même que pour C_2 , nous avons étudié des configurations où un l'atome d'azote occupe un site M . Seule la configuration $^oX_1^MX$ est stable, mais présente une énergie de formation très importante.

Concernant les paires d'azote, les valeurs des énergies $E_l[^oX_i^tX]$ sont 1.467, 0.001 et -0.150 eV et pour $E_l[^tX_i^tX]$ les valeurs sont 0.636, -0.104 et -0.384 eV pour $i = \{1, 2, 3\}$. Pour les 2 types de configurations l'énergie de liaison est attractive à partir d'une certaine distance entre les 2 atomes de la paire et devient plus stable pour les configurations 3NN.

Cas de O_2 : Enfin, les dernières paires X_2 étudiées sont celles constituées de deux atomes d'oxygène. L'oxygène n'étant pas stable en site M , aucune configuration impliquant un site M n'a été considérée. Toutes les configurations, en dehors de la configuration $^oX_1^tX$, sont stables. Un grand nombre de configurations sont énergétiquement favorables en comparaison aux atomes isolés. Les configurations de O_2 les plus favorables sont : $^oX_1^oX$, $^oX_2^oX$ et $^tX_3^tX$, pour lesquelles les énergies de liaison sont comprises entre -0.30 et -0.20 eV. La liaison

présentant un caractère attractif la plus faible est associée à la configuration ${}^oX_2^tX$ et a une valeur de -0.080 eV, valeur qui est comparable aux énergies de liaisons attractives les plus fortes des paires C_2 et N_2 .

Les valeurs $E_l[{}^oX_i^tX]$ sont -0.241 et -0.228 pour $i = \{2, 3\}$ et $E_l[{}^tX_i^tX]$ égale à 0.131 , -0.433 et -0.602 pour $i = \{1, 2, 3\}$. La stabilité de la paire a lieu à partir des configurations 2NN.

6.1.2 Grandeur volumiques

Comme au chapitre 4, nous avons analysé la distorsion du réseau lors de la formation de paires au moyen de différentes grandeurs volumiques que sont le volume de formation, le volume de ségrégation, la variation de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ et la différence de volume $\Delta\Omega_f$ entre le volume de formation et $\delta\mathcal{V}_{Voro}$. Les valeurs de ces différentes grandeurs volumiques sont résumées dans le tableau 6.2.

Nous allons discuter dans un premier temps du volume de formation moyen des paires. Celui-ci est respectivement de 5.35 , 16.57 , 17.90 et 21.15 Å³ pour les paires H_2 , C_2 , N_2 et O_2 . On remarque donc plus les atomes sont grands, plus grande est la distorsion induite lors de la formation de la paire sur le réseau. Le volume de formation de la paire H_2 varie en fonction de la configuration de la paire et les volumes de formation les plus faibles sont obtenus pour les configurations ${}^oX_1^oX$, ${}^oX_2^oX$ et ${}^oX_3^oX$. Ceci est également observé pour toutes les autres paires. Nous remarquons également que pour toutes les paires, le volume de formation augmente avec le nombre d'atomes constituant la paire en sites tétraédriques. Cela recoupe la remarque faite au chapitre 4, où nous montrons que le volume de formation des différents éléments est plus important en t qu'en o .

Intuitivement, nous pourrions penser que pour une paire donnée et un type de configuration (${}^oX_i^oX$, ${}^oX_i^tX$ ou ${}^tX_i^tX$) le volume de formation augmente avec la distance entre les 2 constituants de la paire. Cette intuition suppose une mutualisation de la déformation des constituants de la paire, qu'il existerait une région commune de déformation lorsque les atomes sont en 1NN l'un de l'autre et que cette région diminue ou disparaît quand la distance augmente. Néanmoins pour les configurations ${}^oX_i^oX$, $\Omega_f[{}^oX_2^oX]$ est plus grand que $\Omega_f[{}^oX_1^oX]$ et

TABLE 6.2 – Volume de formation V_f , de ségrégation Ω_{seg} , différence de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ et la différence entre le volume de formation et la variation de volume de Voronoï $\Delta\Omega_f$ des différents amas de type X_2 de configuration.

X	config.	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	X	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\Omega_f$	
H_2	$^oX_1^oX$	4.06	-0.38	0.78	3.28	O_2	15.03	-4.79	3.47	11.56	
	$^oX_2^oX$	4.29	-0.15	0.68	3.61		19.97	0.15	2.98	16.99	
	$^oX_3^oX$	4.20	-0.24	0.71	3.49		20.05	0.23	3.12	16.93	
	$^oX_1^tX$	5.51	1.07	1.77	3.74		———— instable ————				
	$^oX_2^tX$	5.47	1.03	1.23	4.24		21.89	2.07	4.73	17.16	
	$^oX_3^tX$	5.39	0.95	1.25	4.14		21.84	2.02	4.41	17.43	
	$^tX_1^tX$	6.32	1.88	1.83	4.49		23.50	3.68	5.89	17.61	
	$^tX_2^tX$	6.57	2.13	1.76	4.81		23.23	3.41	5.49	17.74	
	$^tX_3^tX$	6.32	1.88	1.81	4.51		23.68	3.86	5.54	18.14	
	$^oX_1^oX$	14.40	-0.48	1.96	12.44		15.03	0.59	1.93	13.10	
C_2	$^oX_2^oX$	14.72	-0.16	1.85	12.87	N_2	15.46	1.02	1.74	13.72	
	$^oX_3^oX$	14.16	-0.72	1.84	12.32		14.87	0.43	1.72	13.15	
	$^oX_1^tX$	17.06	2.18	3.26	13.80		19.03	4.59	4.43	14.60	
	$^oX_2^tX$	———— instable ————					17.85	3.41	3.00	14.85	
	$^oX_3^tX$	———— instable ————					17.53	3.09	3.04	14.49	
	$^oX_1^M X$	———— instable ————					19.27	4.83	3.49	15.78	
	$^oX_2^M X$	16.87	1.99	2.55	14.32		———— instable ————				
	$^oX_3^M X$	———— instable ————					———— instable ————				
	$^tX_1^tX$	18.98	4.10	3.23	15.75		20.74	6.30	4.92	15.82	
	$^tX_2^tX$	———— instable ————					20.10	5.66	4.42	15.68	
	$^tX_3^tX$	19.83	4.95	4.61	15.22		20.53	6.09	4.38	16.15	

$\Omega_f [{}^oX_3^oX]$, sauf pour la paire O_2 .

Nous pouvons aussi noter que pour une paire donnée et une série de configurations données (${}^oX_i^oX$, ${}^oX_i^tX$ ou ${}^tX_i^tX$) les volumes de formation sont presque semblables : $\Omega_f [{}^oX_1^oX]$, $\Omega_f [{}^oX_2^oX]$ et $\Omega_f [{}^oX_3^oX]$ ont des valeurs similaires les unes des autres.

Afin de déterminer et de quantifier l'influence de la liaison et de la proximité des constituants sur le volume de formation, nous avons évalué le volume de ségrégation $\Omega_{seg} [{}^oX_1^oX]$:

$$(6.1) \quad \Omega_{seg} [{}^oX_1^tX] = \Omega_f [{}^oX_1^tX] - 2\Omega_f [X_o]$$

Ce volume nous informe sur la variation de volume induit par la formation de la paire. Pour les 3 configurations ${}^oX_i^oX$ de la paire H_2 , le volume de ségrégation est négatif, et le volume de formation est plus faible que 2 fois le volume de formation d'un hydrogène seul en sites octaédriques. La dilatation du volume induit par les 2 atomes d'hydrogène est donc moins prononcée lors de la formation des paires. Nous observons également cela pour les paires de carbone C_2 , mais pas pour N_2 ni O_2 (à l'exception de la configuration ${}^oX_1^oX$).

Afin de savoir si une valeur négative de ce volume de ségrégation est à l'origine de l'interaction attractive entre les 2 atomes de la paire, nous avons calculé la longueur de la liaison des paires. La distance séparant 2 sites octaédriques 1NN (notée d_{o-o}^{1NN}) est de 2.49 Å, alors que les longueurs de liaison pour H_2 , C_2 , N_2 et O_2 en configuration ${}^oX_1^oX$ sont, elles, égales à 2.50, 2.74, 2.73 et 2.49 Å. Nous constatons que les paires H_2 et O_2 ont une longueur de liaison similaire à la distance entre 2 sites octaédriques 1NN alors que les liaisons de C_2 et N_2 sont 10% supérieures à cette distance. Pour l'hydrogène, la faible déformation induite s'explique par la petite taille de l'hydrogène. Une attraction même faible entre les 2 atomes d'hydrogène peut alors suffire à compenser l'éloignement des 2 H et conduire à une longueur de liaison semblable à d_{o-o}^{1NN} . Concernant O_2 , l'effet stérique induit par l'insertion de l'oxygène devrait conduire à une longueur de la liaison plus importante, équivalente au moins à celles obtenues dans le cas de C_2 et N_2 . Ceci est contrebalancé par une forte interaction entre les deux oxygènes de la paire, qui fait que la longueur de liaison finale est semblable à d_{o-o}^{1NN} .

Concernant la configuration ${}^oX_2^oX$, la distance entre les 2 H est équivalente à celle entre 2 sites octaédriques 2NN ($d_{o-o}^{2NN} = 3.52$ Å), alors que les distances entre 2 carbones, 2 oxygènes

ou 2 azotes sont supérieures à d_{o-o}^{2NN} . La distance la plus grande est associée à la paire C_2 , ce qui est en accord avec un volume de formation et de ségrégation plus important.

De la même manière que pour les énergies de liaison, nous pouvons prendre des références différentes pour accéder exclusivement à l'impact de l'interaction entre les atomes de la paire sur le volume de ségrégation. Ainsi, pour la paire H_2 nous avons $\Omega_{seg} [{}^oH_i^tH]$ égal à 0.20, 0.16 et 0.08 Å³ pour $i \in \{1, 2, 3\}$, et $\Omega_{seg} [{}^tH_i^tH]$ égal à 0.14, 0.39 et 0.14 Å³ pour $i \in \{1, 2, 3\}$. Pour la paire C_2 , le volume de ségrégation $\Omega_{seg} [{}^oC_1^tC]$ est égal à 0.02 Å³ et les volumes $\Omega_{seg} [{}^tC_i^tC]$ sont égaux à -0.22 et 0.63 Å³ pour $i \in \{1, 3\}$. Pour N_2 , nous avons $\Omega_{seg} [{}^oN_i^tN]$ égal à 1.49, 0.31 et -0.01 Å³ pour $i \in \{1, 2, 3\}$, et $\Omega_{seg} [{}^tN_i^tN]$ égal à 0.1, -0.54 et -0.11 Å³ pour $i \in \{1, 2, 3\}$. Le volume de ségrégation des paires O_2 $\Omega_{seg} [{}^oO_i^tO]$ est, quant à lui, égal à 0.24 et 0.19 Å³ pour $i \in \{2, 3\}$, et les volumes $\Omega_{seg} [{}^tO_i^tO]$ sont égaux à 0.02, -0.25 et 0.2 Å³ pour $i \in \{1, 2, 3\}$.

Pour les configurations ${}^oX_i^tX$ et ${}^tX_i^tX$, la paire H_2 a donc un volume de ségrégation Ω positif, la formation de la paire entraîne une dilatation plus importante qu'au cas isolé. Ci-dessus, nous avions vu que les énergies de liaison $E_l [{}^oH_i^tH]$ et $E_l [{}^tH_i^tH]$ étaient négatives, ce qui contredit l'argument que l'attraction entre les 2 éléments de la paire doit entraîner un volume de ségrégation négatif. Pour C_2 , $\Omega [{}^tC_1^tC]$ et $E_l [{}^tC_1^tC]$ sont négatifs alors que $\Omega [{}^tC_3^tC]$ et $E_l [{}^tC_3^tC]$ sont de signe opposé. L'argument justifiant que l'attractivité induit une diminution du volume de ségrégation est également en défaut pour le cas de la paire C_2 et O_2 . Concernant la paire N_2 les énergies de liaison E_l et les volumes de ségrégation Ω_{seg} sont du même signe.

Le volume de ségrégation ne permet donc pas d'expliquer l'attractivité entre les 2 éléments d'une paire pour les différentes configurations.

6.1.3 Volumes de Voronoï

Nous considérons maintenant la variation de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{vor}$ et la différence entre le volume de formation et $\delta\mathcal{V}_{vor}$ que nous notons $\Delta\mathcal{V}$. Nous avons également calculé le rapport de la variation de volume de Voronoï sur le volume de formation $\mathcal{R}_\Omega = \delta\mathcal{V}_{vor}/\Omega_f$. Comme nous l'avons vu lors de l'étude des interstitiels isolés, la variation du volume de Voronoï permet

d'avoir une information locale et de quantifier la distorsion locale, alors que $\Delta\mathcal{V}$ informe sur la distorsion à longue distance. Les valeurs sont reportées dans le tableau 6.3.

TABLE 6.3 – Rapport \mathcal{R}_Ω de la variation de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ sur le volume de formation Ω_f des différents amas de type X_2 pour différentes configurations.

config.	\mathcal{R}_Ω	\mathcal{R}_Ω	\mathcal{R}_Ω	\mathcal{R}_Ω
	H_2	C_2	N_2	O_2
$^oX_1^oX$	0.19	0.14	0.13	0.23
$^oX_2^oX$	0.16	0.13	0.11	0.15
$^oX_3^oX$	0.17	0.13	0.12	0.16
$^oX_1^tX$	0.32	0.19	0.23	-
$^oX_2^tX$	0.23	-	0.17	0.22
$^oX_3^tX$	0.23	-	0.17	0.20
$^oX_1^M X$	-	-	0.18	-
$^oX_2^M X$	-	0.15	-	-
$^oX_3^M X$	-	-	-	-
$^tX_1^tX$	0.29	0.17	0.24	0.25
$^tX_2^tX$	0.27	-	0.22	0.24
$^tX_3^tX$	0.29	0.23	0.21	0.23

La variation de volume de Voronoï suit la même tendance que le volume de formation : le volume $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ augmente avec la taille des atomes constitutants la paire. L'évolution du volume de Voronoï pour C_2 et N_2 sont sensiblement identiques pour $^oX_i^oX$, mais diffèrent pour les autres configurations. Nous constatons que pour une paire et un type de configuration donnée, $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ en 1NN et $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ pour les 2NN et 3NN sont assez semblables (sauf pour l'oxygène en configuration $^oX_i^tX$). Les distorsions locales sont plus importantes dans le cas des configurations compactes. Ce résultat est donc en accord avec l'idée que la distorsion induite par les constituants de la paire s'additionnent, au moins partiellement. Étant donné que la distorsion est plus importante près et diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'amas,

la distorsion locale est donc plus importante quand les deux atomes sont proches.

Les rapports \mathcal{R}_Ω des configurations ${}^oX_i^oX$ pour une paire donnée sont très semblables à l'exception de H_2 et O_2 , dont les valeurs sont un peu plus élevées que celles de C_2 et N_2 . Nous remarquons aussi que la valeur de $\mathcal{R}_\Omega [{}^oO_1^1O]$ est plus importante, ce qui démontre une distorsion locale plus importante.

Pour H_2 , la proportion de distorsion locale est plus importante probablement en raison de la faible distorsion totale, alors qu'elle est plus importante pour O_2 , attractivité qui est plus importante entre les 2 atomes d'oxygène ce qui induit donc une distorsion locale plus grande.

L'évolution des différents paramètres volumiques peut expliquer partiellement certaines tendances observées : augmentation de la déformation avec la taille de l'atome. Cependant cette observation n'est pas valable tout le temps et aucun comportement général ne semble se détacher. Cela laisse présager un rôle non négligeable des interactions électroniques dans la liaison des paires.

6.1.4 Les transferts de charge des paires X_2

À présent nous allons présenter les transferts de charges en discutant des charges de Bader et des différences de densité de charges $\Delta\rho$. Nous abordons d'abord les charges électroniques des atomes de la paire et des atomes Ni 1NN des constituants de X_2 . Les valeurs des charges de Bader sont données dans le tableau 6.1.

a) Charges de Bader Pour ce qui est des charges de Bader, nous constatons, de la même manière que pour les éléments isolés, que les atomes d'hydrogène de la paire H_2 présentent un faible transfert de charge, entre 0.2 et $0.4e^-$ ($B_C - e^-$, e^- étant la charge des électrons de valence de l'atome) indépendamment des sites occupés par les 2 atomes d'hydrogène et de la distance les séparant.

Pour les autres paires, le transfert de charge des atomes de Ni aux voisinages des constituants de la paire est plus important. Pour les paires C_2 , nous remarquons que le transfert de charge est compris entre 0.4 et $0.7e^-$, elle est de 0.8 et $1.1e^-$ pour les paires N_2 , et devient 0.9 et $1e^-$ pour O_2 . Le transfert de charge est plus important quand l'atome considéré de la paire

$(C_2, N_2$ ou $O_2)$ occupe un site octaédrique. On observe un transfert de charge d'environ 0.7 et $1.0e^-$ pour C et N lorsque qu'ils occupent un site o , alors qu'il est d'environ 0.5 et $0.8e^-$ en t . Pour l'oxygène le transfert de charge est le même, quel que soit le site occupé. La charge transférée vient principalement des atomes de Ni 1NN de la paire.

Les charges des atomes des paires sont donc similaires aux charges des atomes lorsqu'ils sont isolés. Nous pouvons néanmoins remarquer tout de même quelques différences : pour le carbone le transfert est moins important quand il est sous forme de paire ${}^oX_i^oX$, alors qu'en configuration ${}^tX_i^tX$, les transferts sont identiques à ceux du carbone isolé en site t . Pour la paire N_2 en configuration ${}^oX_1^M X$, les charges transférées aux atomes N sont plus faible que la charge transférée à un N isolé en site octaédrique et en site M. Le transfert des Ni 1NN aux 2 atomes de la paire X_2 est moins important que dans le cas des atomes Ni 1NN des atomes de la paire en configuration ${}^oX_1^oX$ et ${}^tX_1^tX$. Pour avoir une vue d'ensemble et interpréter ces résultats, nous allons discuter des différences de densités de charge de liaison des différentes configurations.

β) Transferts de charge Contrairement aux cas isolés, il y a plusieurs définitions possibles de la différence de densité de charge :

i) la différence de densité de charge est associée à la formation de la paire, c'est-à-dire :

$$(6.2) \quad \Delta\rho_f = \rho[X_2, Ni] - \rho[Ni] - \rho[X(1)] - \rho[X(2)];$$

ii) la différence de densité de charge est associée à la liaison 6.3 de l'amas :

$$(6.3) \quad \Delta\rho_l = \rho[X_2, Ni] + \rho[Ni] - \rho[Ni, X(1)] - \rho[Ni, X(2)]$$

$\rho[X_2, Ni]$ est la densité de charge de la super-cellule contenant la paire X_2 , $\rho[Ni]$ est la densité de charge de la super-cellule où la paire a été retirée, $\rho[Ni, X(1)]$ et $\rho[Ni, X(2)]$ sont les densités de charge des super-cellules contenant la matrice de nickel avec un seul des 2 atomes X de la paire X_2 , et enfin $\rho[X(1)]$ et $\rho[X(2)]$ sont les densités de charge de l'atome 1 et 2 de la paire, sans la matrice de nickel.

Dans le cas de la configuration ${}^oX_1^M X$, nous remarquons un fort transfert de charge entre les 2 atomes d'azote et avec les atomes de Ni 1NN de la paire. Une partie de la charge est

relocalisée fortement au milieu des 2 azotes, une seconde partie est confinée autour des atomes de N et une dernière partie est redistribuée aux atomes de Ni proche de la paire N_2 . Cette forte redistribution de la densité de charge est très probablement à l'origine de la diminution de la charge de Bader des 2 atomes N de la paire dans cette configuration notée ci-dessus. Dans le cas des 2 autres configurations, la charge est plus faiblement redistribuée ce qui explique les charges de Bader similaires au cas des atomes isolés.

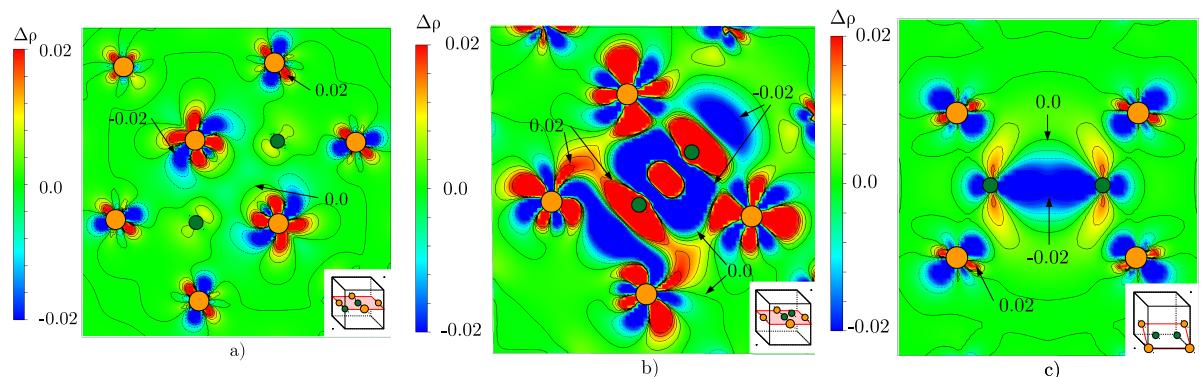


FIGURE 6.2 – Représentation des différences de densités de charge **a)** $\Delta\rho_l(^oN_1^oN)$, **b)** $\Delta\rho_l(^tN_1^tN)$ et **c)** $\Delta\rho_l(^oN_1^M N)$.

Nous pouvons également comparer les différences de densité de charge de liaison entre les différentes paires en configuration ${}^oX_1^oX$, représentées sur les figures 6.2. Pour H_2 , avec $\Delta\rho_l$, on a une absence de transfert de charge entre les 2 atomes de la paire en accord avec le fait que la charge de Bader est identique à celles d'un atome H isolé en site octaédrique (interaction électronique faible). Pour la paire C_2 , la densité de charge décroît entre les 2 atomes des paires. Cette diminution n'influence pas sur la charge de Bader des atomes, probablement en raison du fait que cette diminution de densité de charge ne soit pas localisée entre les atomes C. Concernant la paire N_2 , nous avons une légère augmentation (très locale) sur les atomes N de $\Delta\rho_l$ et une très légère diminution dans la région entre les 2 atomes. La densité de charge autour et entre les 2 atomes N ne change pas lorsqu'ils sont positionnés en site octaédrique 1NN. Pour la paire O_2 , à l'inverse, nous remarquons une augmentation notable de $\Delta\rho_l$ localement et le long de la liaison O-O ainsi qu'une très légère diminution au centre de celle-ci. Les charges de Bader des atomes O de la paire sont pourtant similaires à la charge

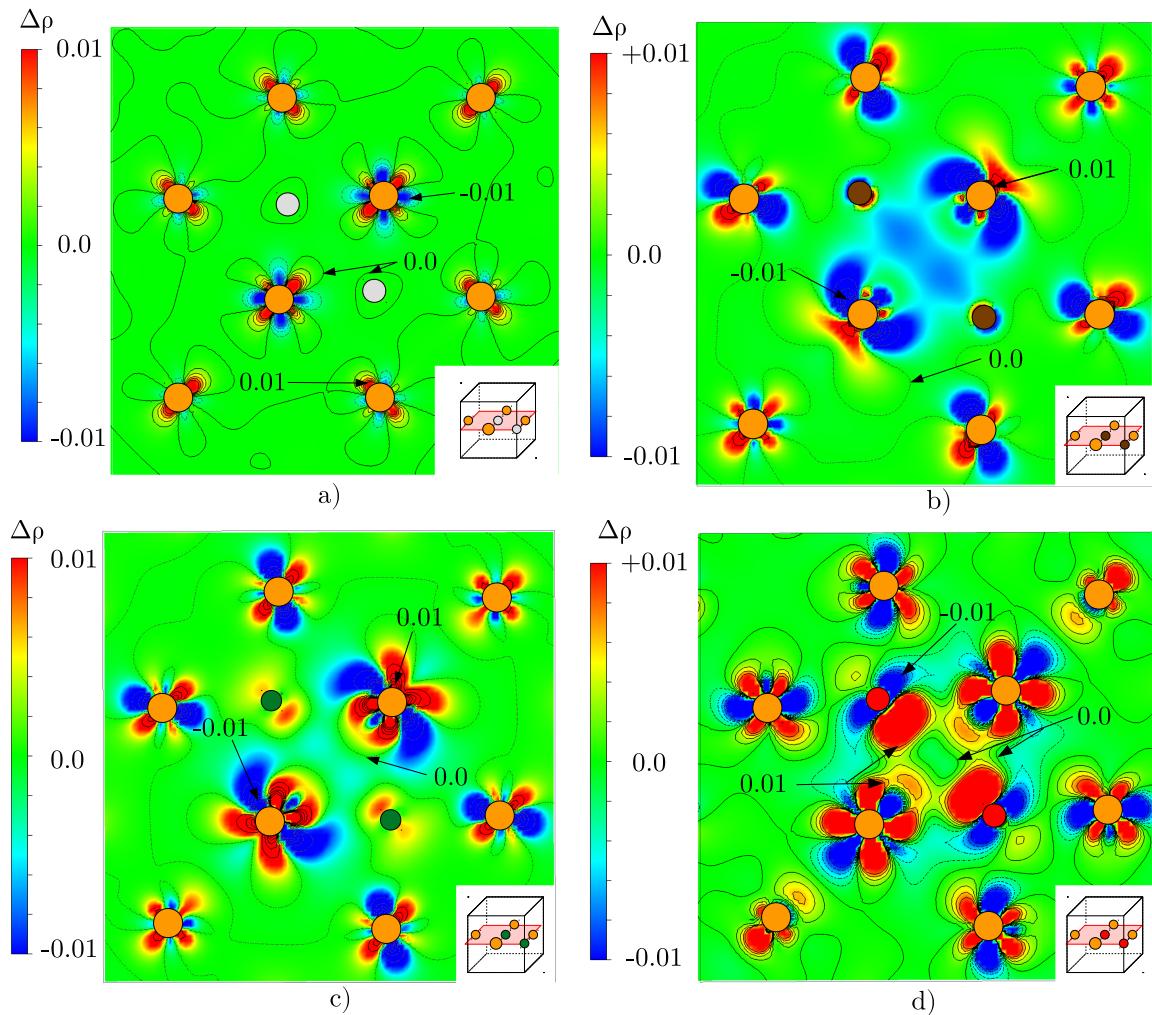


FIGURE 6.3 – Représentation des différences de densités de charge de liaison **a)** $\Delta\rho_l(^oH_1^oH)$, **b)** $\Delta\rho_l(^oC_1^oC)$, **c)** $\Delta\rho_l(^oN_1^oN)$ et **d)** $\Delta\rho_l(^oO_1^oO)$.

de Bader d'un O isolé en *o*. Il y a une relocalisation de la charge autour de l'atome de O et non un transfert en dehors de la région de l'atome, comme semble l'illustrer les lobes rouges au voisinage de l'atome d'oxygène.

Enfin, nous avons vu que l'ensemble des différentes paires sont stables dans la configuration $^oX_3^oX$. Afin de déterminer si une distribution de charge particulière est responsable de la liaison/stabilité/attractivité entre les 2 atomes des paires, les différences de densités de charge de liaison ont été représentées sur les figures 6.4.

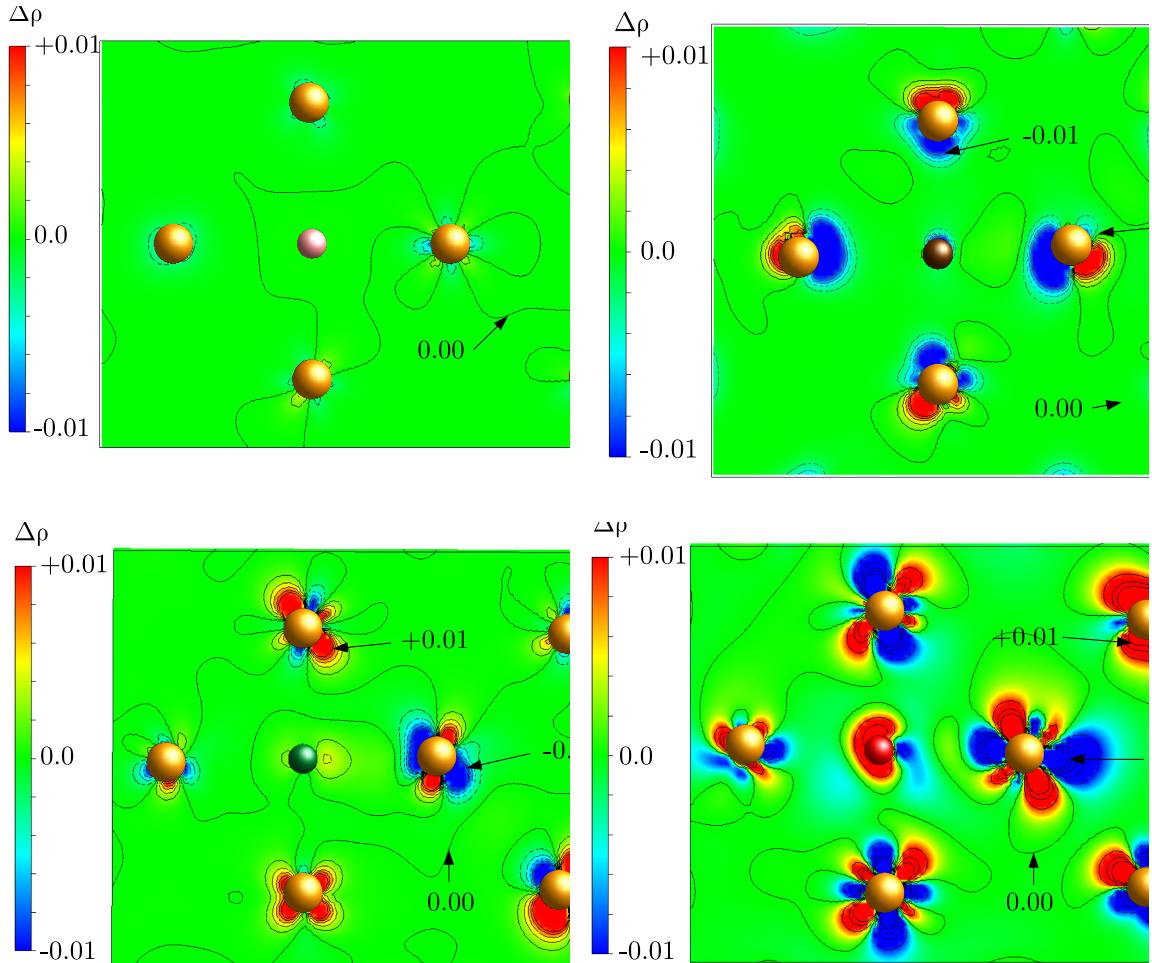


FIGURE 6.4 – Représentation des différences de densités de charge de liaison **a)** $\Delta\rho_l(^oH_3^oH)$, **b)** $\Delta\rho_l(^oC_3^oC)$, **c)** $\Delta\rho_l(^oN_3^oN)$ et **d)** $\Delta\rho_l(^oO_3^oO)$.

6.2 Étude des interactions XY

Dans cette section, nous nous intéressons aux paires non *homogènes*, c'est-à-dire aux paires dont les constituants sont chimiquement différents. Les paires d'atomes d'insertion considérées sont les paires OX X étant H , C ou N ainsi que les paires HC , HN et CN . Toujours en se basant sur les résultats de la stabilité des atomes H , C , N et O reportés au chapitre 4, nous avons considéré un certain nombre de configurations pour les amas XY : les atomes H et O

sont placés sur des sites octaédriques et tétraédriques alors que les atomes C et N sont placés sur les 3 sites interstitiels octaédriques, tétraédriques et M.

Comme pour les amas X_2 , nous allons discuter dans un premier temps de la stabilité des différentes configurations, nous discuterons ensuite des grandeurs énergétiques, puis des grandeurs volumiques associées aux paires XY .

6.2.1 Stabilité géométrique des paires

Nous avons résumé l'ensemble des résultats dans le tableau 6.4. Tout d'abord, nous devons noter qu'après relaxation, l'ensemble des configurations explorées sont stables lorsque les 2 atomes sont sur des sites octaédriques. Pour l'amas OH , toutes les configurations où les atomes O et H soient en sites octaédriques ou tétraédriques sont aussi stables. Pour les différentes paires contenant un atome C, les configurations, où ce dernier occupe soit un site tétraédrique soit un site M, sont instables., en dehors de trois exceptions : les configurations ${}^tO_3^tC$, ${}^oH_3^MC$ et ${}^tC_3^tN$.

Dans le chapitre précédent, nous avions remarqué que l'atome C est stable en site M dans les paires C_2 , ici lorsque l'on essaye de former une paire avec l'oxygène et un carbone en M , celle-ci est instable. L'atome C est également instable en M dans les paires HC (en dehors de la configuration ${}^oH_2^MC$) et CN . L'atome H interagissant peu avec les autres atomes (voir paragraphe suivant sur les énergies), l'instabilité de C en M au sein de la paire HC s'explique par la déformation induite par H et C en proximités. Dans le cas de la paire OC et CN (C en M), l'instabilité peut également provenir des déformations induites par O et N, plus importantes que celle de H, mais aussi de la forte interaction entre l'atome C et des atomes de O et N.

Dans les cas ${}^tO_3^tC$ et ${}^tC_3^tN$, qui semblent stables, nous avons calculé les fréquences de vibration de l'atome C au sein de ces 2 configurations afin d'abonder dans le sens de la stabilité de C ou non dans cette configuration. Les fréquences de C au sein de ${}^tO_3^tC$ sont 20.2, 19.9 et 17.4 THz, et celles de C dans la configuration ${}^tC_3^tN$ sont égales à 20.2, 19.9 et 18.4 THz. L'ensemble des fréquences sont donc positives, indiquant que le C est stable sur ce site. Dans les amas, le site tétraédrique pourrait être stabilisé pour le carbone.

Pour les amas contenant un atome N, les configurations où N occupe un site M s'avèrent instables. On peut supposer que cette instabilité est liée aux déformations induites par la présence du second atome. En effet, l'atome d'azote n'est stable sur aucun des sites M 1NN, 2NN et 3NN de H au sein de l'amas HN . Or H modifie peu la densité électronique locale des atomes de Ni l'environnant mais entraîne une déformation locale (que nous aborderons au paragraphe suivant) qui peut être à l'origine de cette instabilité de N en M .

TABLE 6.4 – Configuration, facteur de multiplicité géométrique, énergies de formation E_f , de liaison E_l et charges de Bader des atomes des paires XY .

X	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
OH	$^oO_1^oH$	12	0.561	-0.021	6.9	1.2
	$^oO_2^oH$	6	0.584	0.002	6.9	1.3
	$^oO_3^oH$	24	0.563	-0.018	7.0	1.2
	$^oO_1^tH$	8	1.256	0.674	7.0	1.2
	$^oO_2^tH$	24	0.802	0.220	6.9	1.3
	$^oO_3^tH$	24	0.788	0.206	6.9	1.3
	$^tO_1^oH$	8	0.919	0.337	6.9	1.2
	$^tO_2^oH$	24	0.726	0.144	6.9	1.2
	$^tO_3^oH$	24	0.705	0.123	6.9	1.3
	$^tO_1^tH$	12	1.158	0.576	6.9	1.2
OC	$^tO_2^tH$	24	0.918	0.336	6.9	1.3
	$^tO_3^tH$	8	0.857	0.275	6.9	1.3
	$^oO_1^oC$	12	1.131	0.040	7.0	4.6
	$^oO_2^oC$	6	0.987	-0.104	7.0	4.7
	$^oO_3^oC$	24	1.000	-0.091	6.9	4.7
	$^oO_1^tC$	8	———— instable ————			
	$^oO_2^tC$	24	———— instable ————			

continue à la page suivante

X	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
	${}^oO_3^t C$	24	—————	instable	—————	
	${}^oO_1^M C$	12	—————	instable	—————	
	${}^oO_2^M C$	24	—————	instable	—————	
	${}^oO_3^M C$	24	—————	instable	—————	
	${}^tO_1^o C$	8	2.625	1.534	6.9	4.7
	${}^tO_2^o C$	24	1.242	0.151	6.9	4.7
	${}^tO_3^o C$	24	1.121	0.030	6.9	4.7
	${}^tO_1^t C$	12	—————	instable	—————	
	${}^tO_2^t C$	24	—————	instable	—————	
	${}^tO_3^t C$	8	2.562	1.471	6.9	4.5
	${}^oO_1^o N$	12	1.225	0.005	7.0	6.0
	${}^oO_2^o N$	6	1.061	-0.159	7.0	6.2
	${}^oO_3^o N$	24	1.121	-0.099	6.9	5.9
	${}^oO_1^t N$	8	—————	instable	—————	
	${}^oO_2^t N$	24	2.189	0.969	7.1	5.8
	${}^oO_3^t N$	24	2.090	0.870	7.0	5.8
	${}^oO_1^M N$	12	—————	instable	—————	
<i>ON</i>	${}^oO_2^M N$	24	—————	instable	—————	
	${}^oO_3^M N$	24	—————	instable	—————	
	${}^tO_1^o N$	8	2.697	1.477	6.9	5.9
	${}^tO_2^o N$	24	1.383	0.163	6.9	6.0
	${}^tO_3^o N$	24	1.237	0.017	6.9	6.1
	${}^tO_1^t N$	12	2.847	1.627	6.9	5.8
	${}^tO_2^t N$	24	2.175	0.955	6.9	5.8
	${}^tO_3^t N$	8	1.967	0.747	6.9	5.8

continue à la page suivante

X	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
HC	$^oH_1^oC$	12	0.648	-0.019	1.2	4.7
	$^oH_2^oC$	6	0.658	-0.009	1.3	4.7
	$^oH_3^oC$	24	0.648	-0.019	1.2	4.7
	$^oH_1^tC$	8	—————	instable	—————	—————
	$^oH_2^tC$	24	—————	instable	—————	—————
	$^oH_3^tC$	24	—————	instable	—————	—————
	$^oH_1^MC$	12	—————	instable	—————	—————
	$^oH_2^MC$	24	2.352	1.684	1.2	4.7
	$^oH_3^MC$	24	—————	instable	—————	—————
	$^tH_1^oC$	8	1.368	0.700	1.2	4.8
HN	$^tH_2^oC$	24	0.874	0.206	1.3	4.7
	$^tH_3^oC$	24	0.889	0.221	1.3	4.7
	$^tH_1^tC$	12	—————	instable	—————	—————
	$^tH_2^tC$	24	—————	instable	—————	—————
	$^tH_3^tC$	8	—————	instable	—————	—————
	$^oH_1^oN$	12	0.788	-0.009	1.2	6.0
	$^oH_2^oN$	6	0.793	-0.004	1.3	6.0
	$^oH_3^oN$	24	0.780	-0.016	1.2	6.1
	$^oH_1^tN$	8	2.123	1.326	1.2	5.8
	$^oH_2^tN$	24	1.845	1.048	1.3	5.8
	$^oH_3^tN$	24	1.827	1.030	1.3	5.8
	$^oH_1^MN$	12	—————	instable	—————	—————
	$^oH_2^MN$	24	—————	instable	—————	—————
	$^oH_3^MN$	24	—————	instable	—————	—————
	$^tH_1^oN$	8	1.582	0.785	1.2	6.1

continue à la page suivante

X	configuration	\mathcal{G}_{conf}	$E_f [Conf]$	$E_l [Conf]$	$\mathcal{B}_C(X_1)$	$\mathcal{B}_C(X_2)$
	${}^t H_2^o N$	24	1.007	0.210	1.3	6.0
	${}^t H_3^o N$	24	1.016	0.219	1.3	6.1
	${}^t H_1^t N$	12	2.301	1.505	1.2	5.8
	${}^t H_2^t N$	24	2.047	1.250	1.3	5.8
	${}^t H_3^t N$	8	2.004	1.207	1.3	5.8
	${}^o C_1^o N$	12	1.462	0.156	4.6	6.1
	${}^o C_2^o N$	6	1.350	0.045	4.7	6.1
	${}^o C_3^o N$	24	1.223	-0.083	4.7	5.9
	${}^o C_1^t N$	8	3.773	2.468	4.7	5.8
	${}^o C_2^t N$	24	2.354	1.048	4.7	5.8
	${}^o C_3^t N$	24	2.237	0.931	4.7	5.8
	${}^o C_1^M N$	12	————— instable —————			
	${}^o C_2^M N$	24	————— instable —————			
	${}^o C_3^M N$	24	————— instable —————			
	${}^t C_1^o N$	8	————— instable —————			
CN	${}^t C_2^o N$	24	————— instable —————			
	${}^t C_3^o N$	24	————— instable —————			
	${}^t C_1^t N$	12	————— instable —————			
	${}^t C_2^t N$	24	————— instable —————			
	${}^t C_3^t N$	8	3.761	2.455	4.5	5.8
	${}^M C_1^o N$	12	————— instable —————			
	${}^M C_2^o N$	24	————— instable —————			
	${}^M C_3^o N$	24	————— instable —————			

Nous avions vu dans le chapitre 4 que lorsqu'ils étaient en M , que ce soit le carbone ou l'azote, les déplacements dus aux excitations de vibration indiquaient que, déjà seules, la position des atomes insérés étaient probablement instables. On en déduit qu'en présence d'un autre atome étranger, les configurations avec des sites M sont finalement déstabilisées.

6.2.2 Stabilité relative

Les énergies de formation et liaison sont reportées dans le tableau 6.4. Nous allons analyser les énergies des amas de manière globale afin d'extraire les tendances inhérentes à chaque élément au sein des différentes paires XY .

En considérant uniquement la moyenne des énergies de formation, nous pouvons classer les différentes paires par ordre croissant d'énergie. Dans l'ordre, nous avons les amas OH (0.844 eV), CH (1.062 eV), NH (1.460 eV), OC (1.487 eV), ON (1.818 eV) et NC (2.309 eV). Ce sont donc les paires contenant un atome H qui sont énergétiquement les plus faibles, suivie des paires contenant un atome O, puis celles contenant un atome C et enfin N. Si l'on met de côté le cas des amas avec un atome O, la tendance des énergies de formation est en accord avec une hiérarchisation basée sur la gêne stérique. Pour une paire donnée, en considérant la nature des sites occupés par les atomes de la paire, les énergies de formation des configurations sont d'autant plus élevées que le nombre d'atomes en site octaédrique est faible. Ainsi les énergies de formation les plus faibles sont obtenues pour les configurations où les 2 atomes sont en sites octaédriques. Les configurations, où l'un des deux atomes de la paire est dans un site tétraédrique et le second en o ($^oX_i^tY$ et $^tX_i^oY$), ont des énergies de formation plus élevée que les configurations $^oX_i^oY$, ils sont donc moins stables. Les énergies des configurations associées aux configurations où les 2 atomes sont en site tétraédrique ($^tX_i^tY$) sont les configurations les moins stables.

Les énergies de liaison nous permettent donc de savoir si la formation de la paire XY est favorable ou non. De la même façon que pour les énergies de formation, les énergies de liaison les plus faibles correspondent à celles des amas en configuration $^oX_i^oY$, suivi par des configurations $^oX_i^tY$ et $^tX_i^oY$ et enfin les configurations $^tX_i^tY$. Le signe de l'énergie de liaison détermine si la configuration est énergétiquement favorable par rapport au système où les constituants de l'amas y seraient isolés, sans interaction les uns avec les autres. Nous constatons alors un point remarquable qui est que l'ensemble des configurations $^oX_i^tY$, $^tX_i^oY$ et $^tX_i^tY$ ont des énergies positives. Ces configurations sont donc toutes défavorables. Notons néanmoins que pour les configurations où un des atomes est en o et le second en t , le coût énergétique est plus important que lorsque l'azote est en site tétraédrique plutôt que H ou O

(le cas où C est en site tétraédrique n'existe pas car aucune configuration d'une paire CX , pour laquelle C est en site tétraédrique, n'est stable).

En comparant les énergies de liaison des amas HY et OY où H et O sont en site tétraédrique 2NN et 3NN de Y, nous constatons que le coût énergétique résultant de la liaison est plus faible pour les amas OY que pour les amas HY . Pour la configuration X_1^oY des amas HY et OY c'est au contraire les amas OY , qui ont un coût énergétique de liaison plus élevée. Ce comportement complexe peut être expliqué par le biais de la gène stérique et de l'interaction de l'atome O avec les atomes Ni voisin, modifiant la répartition des charges aux alentours. Nous l'évoquerons en détail en conclusion de ce chapitre.

6.2.3 Volumes

Tout comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent sur les paires X_2 , nous avons analysé les déformations engendrées par les paires XY via différentes grandeurs volumiques telles que le volume de formation, le volume de ségrégation, la variation de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ et la différence de volume $\Delta\Omega_f$ entre le volume de formation et $\delta\mathcal{V}_{Voro}$. Les valeurs des différentes grandeurs volumiques sont reportés dans le tableau 6.5.

TABLE 6.5 – Volume de formation Ω_f , de ségrégation Ω_{seg} et la différence de volume de Voronoï des 2 atomes de la paire $\delta\mathcal{V}_{Voro}(1, 2)$ ainsi que le total $\delta\mathcal{V}_{Voro}$. La différence de volume $\Delta\mathcal{V}_{Voro}$ entre Ω_f et $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ est également reportée ainsi que le rapport \mathcal{R}_Ω entre la différence de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ sur le volume de formation Ω_f .

X	configuration	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(1)$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(2)$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{R}_Ω
	$^oO_1^oH$	11.91	-0.22	1.55(0.55)		2.10	9.81	0.18
	$^oO_2^oH$	12.07	-0.06	1.53 (0.39)		1.92	10.15	0.16
	$^oO_3^oH$	11.90	-0.23	1.53 (0.39)		1.92	9.48	0.16
	$^oO_1^tH$	13.68	1.55	1.50 (0.01)		1.51	12.17	0.11

continue à la page suivante

X	configuration	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(1)$	$(\delta\mathcal{V}_{Vor}(2))$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{R}_Ω
<i>OH</i>	${}^oO_2^tH$	13.05	0.92	1.53 (0.07)		1.60	11.45	0.12
	${}^oO_3^tH$	13.23	1.10	1.53 (0.07)		1.60	11.63	0.12
	${}^tO_1^oH$	14.60	2.47	2.20 (0.91)		3.11	11.49	0.21
	${}^tO_2^oH$	14.01	1.88	2.67 (0.42)		3.10	10.91	0.22
	${}^tO_3^oH$	14.13	2.00	2.68 (0.43)		3.11	11.02	0.22
	${}^tO_1^tH$	15.04	2.91	2.39 (0.89)		3.29	11.75	0.22
	${}^tO_2^tH$	15.07	2.94	2.63 (0.99)		3.62	11.45	0.24
	${}^tO_3^tH$	15.08	2.95	2.67 (1.03)		3.70	11.38	0.25
<i>OC</i>	${}^oO_1^oC$	17.29	-0.06	1.68 (1.02)		2.70	14.59	0.16
	${}^oO_2^oC$	17.87	0.52	1.55 (0.90)		2.46	15.41	0.14
	${}^oO_3^oC$	17.01	-0.34	1.55 (0.93)		2.48	14.53	0.15
	${}^oO_1^tC$			instable				
	${}^oO_2^tC$			instable				
	${}^oO_3^tC$			instable				
	${}^oO_1^MC$			instable				
	${}^oO_2^MC$			instable				
<i>ON</i>	${}^oO_3^MC$			instable				
	${}^tO_1^oC$	20.02	2.67	2.53 (1.18)		3.70	16.32	0.19
	${}^tO_2^oC$	19.27	1.92	2.67 (0.42)		3.10	16.17	0.16
	${}^tO_3^oC$	18.51	1.16	2.71 (0.97)		3.68	14.83	0.20
	${}^tO_1^tC$			instable				
	${}^tO_2^tC$			instable				
	${}^tO_3^tC$	21.85	4.5	2.73 (2.30)		5.03	16.82	0.23
	${}^oO_1^oN$	17.41	0.28	1.73 (1.01)		2.74	14.67	0.16
	${}^oO_2^oN$	17.64	0.51	1.54 (0.84)		2.37	15.27	0.13

continue à la page suivante

X	configuration	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(1)$	$(\delta\mathcal{V}_{Vor}(2))$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{R}_Ω
	${}^oO_3^oN$	17.34	0.21	1.54 (0.87)		2.41	14.93	0.14
	${}^oO_1^tN$				instable			
	${}^oO_2^tN$	20.55	3.42	1.80 (2.25)		4.04	16.51	0.20
	${}^oO_3^tN$	20.37	3.24	1.61 (2.17)		3.78	16.59	0.19
	${}^oO_1^M N$				instable			
	${}^oO_2^M N$				instable			
	${}^oO_3^M N$				instable			
	${}^tO_1^o N$	20.61	3.48	2.55 (1.28)		3.83	16.78	0.19
	${}^tO_2^o N$	19.70	2.57	2.80 (0.98)		3.77	15.93	0.19
	${}^tO_3^o N$	19.30	2.17	2.72 (0.92)		3.64	15.66	0.19
	${}^tO_1^t N$	22.33	5.20	2.70 (2.05)		4.75	17.58	0.21
	${}^tO_2^t N$	22.03	4.90	2.79 (2.15)		4.93	17.10	0.22
	${}^tO_3^t N$	22.72	5.59	2.75 (2.18)		4.93	17.79	0.22
	${}^oH_1^o C$	9.55	-0.11	0.49 (0.92)		1.41	8.14	0.15
	${}^oH_2^o C$	9.42	-0.24	0.36 (0.89)		1.25	8.17	0.13
	${}^oH_3^o C$	9.07	-0.59	0.37 (0.91)		1.28	7.79	0.14
	${}^oH_1^t C$				instable			
	${}^oH_2^t C$				instable			
	${}^oH_3^t C$				instable			
	${}^oH_1^M C$				instable			
HC	${}^oH_2^M C$	11.36	1.70	0.53 (1.33)	0.53 (1.33)	9.50	0.16	
	${}^oH_3^M C$				instable			
	${}^tH_1^o C$	10.57	0.91	0.73 (0.77)		1.50	9.07	0.14
	${}^tH_2^o C$	10.26	0.6	0.92 (0.91)		1.83	8.43	0.18
	${}^tH_3^o C$	10.4	0.74	0.91 (0.92)		1.83	8.57	0.18

continue à la page suivante

X	configuration	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(1)$	$(\delta\mathcal{V}_{Vor}(2))$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{R}_Ω
	${}^t H_1^t C$				instable			
	${}^t H_2^t C$				instable			
	${}^t H_3^t C$				instable			
	${}^o H_1^o N$	9.6	0.16	0.51 (0.87)		1.37	8.23	0.14
	${}^o H_2^o N$	9.74	0.30	0.36 (0.83)		1.19	8.55	0.12
	${}^o H_3^o N$	9.66	0.22	0.37 (0.85)		1.21	8.45	0.13
	${}^o H_1^t N$	13.32	3.88	0.91 (1.74)		2.65	10.67	0.20
	${}^o H_2^t N$	13.26	3.82	0.43 (2.11)		2.54	10.72	0.19
	${}^o H_3^t N$	12.43	2.99	0.41 (2.11)		2.52	9.91	0.20
	${}^o H_1^M N$				instable			
HN	${}^o H_2^M N$				instable			
	${}^o H_3^M N$				instable			
	${}^t H_1^o N$	11.01	1.57	1.13 (0.77)		1.90	9.11	0.17
	${}^t H_2^o N$	10.62	1.18	1.26 (0.85)		2.10	8.52	0.20
	${}^t H_3^o N$	10.30	0.86	1.23 (0.86)		2.09	8.21	0.20
	${}^t H_1^t N$	13.49	4.05	0.94 (1.92)		2.85	10.64	0.21
	${}^t H_2^t N$	13.37	3.95	0.98(2.07)		3.03	10.32	0.23
	${}^t H_3^t N$	13.26	3.82	0.99 (2.09)		3.09	10.17	0.23
	${}^o C_1^o N$	14.57	-0.09	0.99 (0.94)		1.92	12.65	0.13
	${}^o C_2^o N$	15.07	0.41	0.89 (0.83)		1.72	13.35	0.11
	${}^o C_3^o N$	14.50	-0.16	0.86 (0.83)		1.69	12.81	0.12
	${}^o C_1^t N$	18.35	3.69	1.19 (2.03)		3.22	15.13	0.18
	${}^o C_2^t N$	17.45	2.79	0.97 (2.07)		3.03	14.42	0.17
	${}^o C_3^t N$	17.17	2.51	0.96 (2.14)		3.10	14.07	0.18
CN	${}^o C_1^M N$				instable			

continue à la page suivante

X	configuration	Ω_f	Ω_{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}(1)$	$(\delta\mathcal{V}_{Vor}(2))$	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	$\Delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{R}_Ω
$^oC_2^M N$				instable				
$^oC_3^M N$				instable				
$^tC_1^o N$				instable				
$^tC_2^o N$				instable				
$^tC_3^o N$				instable				
$^tC_1^t N$				instable				
$^tC_2^t N$				instable				
$^tC_3^t N$	20.44	5.78		2.29 (2.16)	4.45	15.99	0.22	
$^MC_1^o N$				instable				
$^MC_2^o N$				instable				
$^MC_3^o N$				instable				

Commençons par le volume de formation moyen $\overline{\Omega}^f$ des différents amas XY . Celui-ci est de 10.09, 11.55, 13.93, 16.79, 18.83 et 20.00 Å³ pour HC , HN , OH , CN , OC et ON , respectivement. Nous constatons que le volume de formation est de plus en plus grand en fonction de la taille des éléments de la paire XY , comme nous l'avons évoqué dans la section [6.1.1](#) précédente sur les paires X_2 .

Ensuite, pour une paire donnée, on constate que le volume de formation augmente en fonction du nombre d'atomes de la paire occupant un site tétraédrique. Cette observation a également été faite dans la section sur les amas X_2 . Nous rappelons alors l'explication que nous avions donnée qui est que les volumes de formation des différents éléments isolés en site tétraédrique est plus important que le volume de formation en site octaédrique. La raison est que la distance entre un atome en site octaédrique et un atome de nickel 1, 1NN, est plus grande que la distance d'un atome en site tétraédrique et un atome Ni. Nous avons expliqué dans la section précédente qu'il n'y a pas de d'augmentation de volume de formation en fonction de la distance entre les 2 atomes de la paire, pour un type de configuration donnée ($^oX_i^o X$, $^oX_i^t X$ ou $^tX_i^t X$).

En ce qui concerne le volume de ségrégation des paires XY , Ω^{seg} nous permettent de réfuter l'hypothèse d'une déformation du réseau mutualisée (zone commune de déformation)

et réduite par la proximité des 2 atomes. Parmi les différentes paires, les configurations ayant un volume de ségrégation Ω^{seg} négatif sont :

1. ${}^tO_3^oC$ avec $\Omega^{seg} = -0.67 \text{ \AA}^3$;
2. ${}^tO_2^tN$ où $\Omega^{seg} = -0.03 \text{ \AA}^3$;
3. ${}^tN_i^oC$ ($i \in \{2, 3\}$) où $\Omega^{seg}({}^tN_i^oC) \in \{-0.31; -0.59\} \text{ \AA}^3$;
4. ${}^oN_3^tH$ avec $\Omega^{seg} = -0.01 \text{ \AA}^3$;
5. ${}^tN_3^tH$ avec $\Omega^{seg} = -0.15 \text{ \AA}^3$;
6. ${}^tN_3^oH$ avec $\Omega^{seg} = -0.11 \text{ \AA}^3$;
7. ${}^tH_i^oC$ ($i \in \{2, 3\}$) où $\Omega^{seg}({}^tH_i^oC) = \{-0.27; -0.13\} \text{ \AA}^3$.

Comme pour les amas X_2 nous avons voulu relier ce volume de ségrégation, Ω^{seg} , avec l'énergie de ségrégation, E^{seg} , de ces amas, mais il semblerait qu'il n'y ait pas de tendance les reliant. De la même façon que pour les amas X_2 , nous avons des cas où des configurations ont des valeurs E^{seg} négatives et qui sont associées à des volumes de ségrégation E^{seg} positives, des cas où l'on a des valeurs positives et des cas pour lesquels les 2 grandeurs sont toutes les 2 négatives. Les valeurs concernant les configurations où les 2 atomes sont en site octaédrique sont dans le tableau 6.5. Le volume de ségrégation n'est pas suffisant pour expliquer l'attractivité entre les 2 éléments d'une paire.

De la même manière que pour les paires X_2 , nous avons reporté dans le tableau 6.5, les différents volumes associés au volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{vor}$, $\Delta\mathcal{V}_{vor}$ et \mathcal{R}_Ω . On en déduit de la même façon que précédemment :

- la variation de volume $\delta\mathcal{V}_{vor}$ augmente avec la taille de l'atome ;
- la variation de volume $\delta\mathcal{V}_{vor}$ est plus importante lorsque l'atome est en site tétraédrique ;
- la déformation locale est plus faible lorsque les atomes d'une paire sont sur des sites octaédriques.

6.2.4 Transfert de charge

Pour finir l'étude des paires XY , nous nous intéressons à la charge de Bader des atomes constituants les différentes paires. Les charges de Bader des atomes sont reportées dans le tableau 6.4

Nous commençons par analyser la charge de Bader de l'atome H au sein des paires HC , HN et OH . Il n'y a aucune différence notable entre la charge de Bader d'un des atomes de la paire H_2 et celle de l'atome H au sein des paires OH , HC et HN . La charge de Bader de l'atome H est comprise entre 0.2 et $0.3e^-$ et est identique pour chacune des configurations stables des paires hétérogènes.

Concernant l'atome C, la charge de Bader de cet atome au sein des paires hétérogènes est comprise entre 0.6 et 0.8 . La valeur de $0.8e^-$ est obtenue pour la configuration ${}^tH_1^oC$, la charge de C dans la même configuration mais pour les amas OC et CN est de $0.7e^-$. Cette différence de charge de $0.1e^-$ peut être attribuée aux faibles transferts de charge des atomes Ni 1NN vers H. Une plus grande partie des électrons des atomes Ni 1NN à H et C peut être transférée vers C.

Enfin pour l'atome N des paires ON , HN et CN , nous observons des charges de Bader pour les différentes configurations identiques à celles observées pour la paire N_2 , idem dans le cas de l'atome O.

6.3 Les amas VX :

Nous présentons maintenant une autre catégorie d'amas, ceux constitués d'une lacune et d'un atome en insertion, que nous notons VX . La lacune est un autre type de défaut ponctuel qui correspond à l'absence d'un atome du réseau de la matrice, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.2. Tout comme les amas XY qui sont susceptibles de se former si l'interaction entre X et Y est favorable, un défaut d'insertion X (H , C , N ou O) peut interagir avec une lacune V et former un amas VX .

Si on se place du point de vue de l'atome inséré, nous avions vu dans le chapitre 4 que la substitution n'est pas une configuration stable. Mais comme expliqué en introduction, de

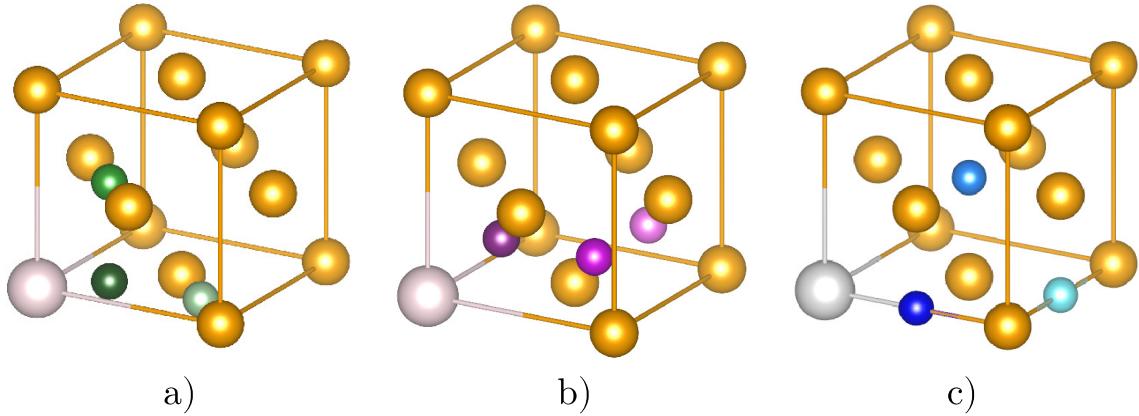


FIGURE 6.5 – Représentation des différentes configurations des amas VX où **a)** X occupe un site M , **b)** un site tétraédrique et **c)** un site octaédrique.

nombreux travaux ont mis en évidence que la formation d'un amas composé d'une lacune et d'un interstitiel est souvent possible, en particulier dans le cas de l'hydrogène. Lorsque l'on déplace l'atome X du site de substitution, il est alors possible de reformer une lacune et de créer un amas VX . Plusieurs configurations sont possibles pour la paire VX , incluant les sites octaédriques, tétraédriques et M appartenant à différentes sphères de sites d'insertion voisins de la lacune. Les différentes configurations ont été représentées sur la figure 6.5.

Pour chacun des amas VX considéré, les mêmes paramètres que pour les amas X_2 et XY ont été déterminés, à l'exception de $\Delta\mathcal{V}_{Vor}$, \mathcal{R}_Ω et $\mathcal{B}_C(V)$. Les valeurs de ces différents paramètres pour les différentes configurations de la famille d'amas VX sont résumées dans le tableau 6.6.

TABLE 6.6 – Énergies de formation E^f , de liaison E^b , volume de formation V^f et volume de Voronoï \mathcal{V}_{Vor} des différents amas de VX de configuration θ_i^{VX} ayant la multiplicité géométrique \mathcal{M}_i et pour lequel V et X sont séparés par la distance $\delta \times a_0$. δ_i est la position initiale, et δ_f la position finale.

θ_i^{VX}	\mathcal{M}_i	δ_i	δ_f	E^f	E^b	V^f	V^{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{B}_C
$V_1^M H$	12	$\frac{\sqrt{2}}{4}$				instable			
$V_2^M H$	24	$\frac{\sqrt{6}}{4}$				instable			
$V_3^M H$	24	$\frac{\sqrt{10}}{4}$				instable			
$V_1^t H$	8	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	0.32	1.295	-0.218	7.60	-6.12	3.76	1.17
$V_2^t H$	24	$\frac{\sqrt{11}}{4}$	0.61	1.772	0.258	10.14	-4.12	0.85	1.29
$V_3^t H$	24	$\frac{\sqrt{19}}{4}$	1.08	1.766	0.252	10.15	-4.42	0.92	1.26
$V_1^o H$	6	$\frac{\sqrt{4}}{4}$	0.43	1.269	-0.245	8.40	-5.74	3.13	1.30
$V_2^o H$	8	$\frac{\sqrt{12}}{4}$	0.86	1.489	-0.025	8.49	-5.61	0.31	1.32
$V_3^o H$	24	$\frac{\sqrt{20}}{4}$	1.12	1.523	0.010	8.65	-5.26	0.36	1.22
$V_1^M C$	12	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	0.26	2.690	0.667	9.41	-4.68	3.62	4.63
$V_2^M C$	24	$\frac{\sqrt{6}}{4}$				instable			
$V_3^M C$	24	$\frac{\sqrt{10}}{4}$				instable			
$V_1^t C$	8	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	0.23	3.049	1.026	4.70	-9.39	4.14	4.67
$V_2^t C$	24	$\frac{\sqrt{11}}{4}$				instable			
$V_3^t C$	24	$\frac{\sqrt{19}}{4}$				instable			
$V_1^o C$	6	$\frac{\sqrt{4}}{4}$	0.48	2.013	-0.010	8.36	-5.73	3.31	4.60
$V_2^o C$	8	$\frac{\sqrt{12}}{4}$	0.86	2.085	0.062	9.65	-4.44	0.93	4.70
$V_3^o C$	24	$\frac{\sqrt{20}}{4}$	1.11	2.048	0.024	13.87	-0.22	0.93	4.63
$V_1^M N$	12	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	0.27	2.600	0.448	10.98	-2.89	3.69	5.87
$V_2^M N$	24	$\frac{\sqrt{6}}{4}$				instable			
$V_3^M N$	24	$\frac{\sqrt{10}}{4}$				instable			
$V_1^t N$	8	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	0.26	2.720	0.568	11.20	-2.67	4.37	5.80
$V_2^t N$	24	$\frac{\sqrt{11}}{4}$	0.79	3.085	0.932	17.67	3.80	2.19	5.85
$V_3^t N$	24	$\frac{\sqrt{19}}{4}$	0.97	3.106	0.954	15.50	1.63	2.10	5.83

continue à la page suivante

θ_i^{VX}	\mathcal{M}_i	δ_i	δ_f	E^f	E^b	V^f	V^{seg}	$\delta\mathcal{V}_{Vor}$	\mathcal{B}_C
V_1^oN	6	$\frac{\sqrt{4}}{4}$	0.50	1.803	-0.349	14.04	0.17	3.12	5.77
V_2^oN	8	$\frac{\sqrt{12}}{4}$	0.86	1.995	-0.157	14.74	0.87	0.85	5.85
V_3^oN	24	$\frac{\sqrt{20}}{4}$	1.12	2.182	0.029	14.90	1.03	0.87	6.03
V_1^MO	12	$\frac{\sqrt{2}}{4}$				instable			
V_2^MO	24	$\frac{\sqrt{6}}{4}$				instable			
V_3^MO	24	$\frac{\sqrt{10}}{4}$				instable			
V_1^tO	8	$\frac{\sqrt{3}}{4}$	0.25	0.789	-1.148	12.10	-4.46	4.75	6.86
V_2^tO	24	$\frac{\sqrt{11}}{4}$	0.80	1.971	0.034	19.57	3.01	2.77	6.90
V_3^tO	24	$\frac{\sqrt{19}}{4}$	1.09	2.055	0.117	18.25	1.69	2.74	6.86
V_1^oO	6	$\frac{\sqrt{4}}{4}$	0.27	0.783	-1.154	11.76	-4.80	4.85	6.96
V_2^oO	8	$\frac{\sqrt{12}}{4}$	0.85	1.788	-0.150	17.68	1.12	1.50	6.96
V_3^oO	24	$\frac{\sqrt{20}}{4}$	1.11	1.939	0.002	16.58	0.02	1.57	6.91

6.3.1 Stabilité des configurations

Nous avons vu dans la partie 4 que les atomes H, C, N et O sont stables dans plusieurs sites d’insertion. La présence d’une lacune à proximité de l’interstitiel va modifier les modes de vibration qui sont associés aux atomes insérés. Ces modifications peuvent entraîner une inversion du caractère stable/instable, c’est pour cela que nous avons exploré pour H, C, N et O les 3 différents sites d’insertion à proximité de la lacune.

Le caractère stable ou instable d’une configuration a été attribué en observant si à l’issue de la relaxation (minimisation des forces interatomiques), l’atome X était toujours situé sur le site initial. Un critère plus fiable aurait été de déterminer l’ensemble des modes de vibration du système pour les différentes configurations pour l’ensemble des atomes H, C, N et O. Mais pour des raisons de coût numérique, cela n’a pas été fait. Dans certains cas, les vibrations associées à l’atome X ont été calculées, sans que cela ne garantisse la stabilité de la configuration.

Les résultats des simulations des amas VX sont présentés dans le tableau 6.6. Nous remarquons que la majorité des cas pour lesquelles X occupe un site M ne sont pas stables. Comme dans le cas des espèces isolées, il n’y a que pour le carbone et l’azote où la configuration V_1^MX

semble être stable. Afin de s'en assurer, nous avons déterminé les fréquences de vibration de C et N dans cette configuration. Les fréquences de vibration de C sont égales à 16.9, 12.8 et 7.9 THz, et pour N à 16.6, 8.9 et 7.5 THz. Le signe positif des différentes fréquences nous indique que l'atome C et N dans la configuration $V_1^M X$ doit être dans un minimum local d'énergie et est donc thermodynamiquement stable.

Concernant les autres configurations, nous constatons que seuls $V_2^t C$ et $V_3^t C$ sont des configurations instables. L'atome de carbone se déplace dans le cas de $V_2^t C$ vers la configuration $V_1^o C$ et dans le cas de $V_3^t C$ vers une configuration “dumbbell”, que nous avons représentée sur la figure 6.6. L'ensemble des autres configurations sont stables.

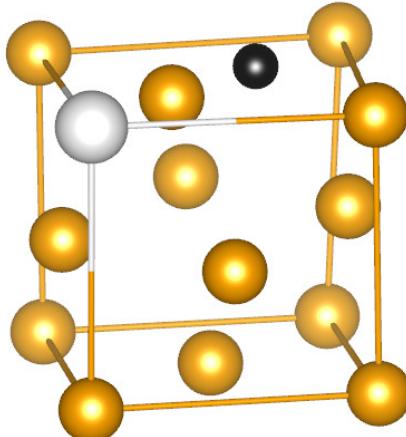


FIGURE 6.6 – Représentation de l'amas VC (sphère blanche : lacune et la sphère noire : carbone) initialement en configuration $V_3^t C$ qui converge vers une configuration de type “dumbbell”.

Maintenant, nous allons nous intéresser aux énergies de formation et de liaison de ces amas.

6.3.2 Énergies de formation et de liaison

Les énergies de formation et de liaison des amas VX sont aussi données dans le tableau 6.6. Les valeurs moyennes des énergies de formation des amas VX sont de 1.52 eV pour VH ,

2.38 eV (2.30 eV sans prendre en compte $V_1^M M$) pour VC , 2.50 eV (2.48 eV, sans $V_1^M N$) pour VN et 1.55 eV pour VO . Les valeurs moyennes de VH et VO sont donc semblables, de même pour VC et VN . La valeur moyenne plus élevée pour VC et VN est à relier aux énergies de formation, lorsque C et N sont en t et M , qui sont significativement plus élevées par rapport aux valeurs des énergies de formation lorsqu'ils sont en o .

En analysant en détail les différentes énergies, nous remarquons que pour chacun des amas VH , VC , VN et VO , l'énergie de formation est plus faible pour les configurations où X occupe un site octaédrique. L'énergie de formation augmente avec la distance entre la lacune et l'atome X en insertion au sein d'un même type de site, c'est-à-dire que :

$$(6.4) \quad E^f(V_1^o H) \leq E^f(V_2^o H) \leq E^f(V_3^o H)$$

L'énergie de formation est, en général, plus élevée lorsque l'atome d'insertion est situé sur un site tétraédrique qu'en site octaédrique. Pour H et O, l'énergie de formation pour la configuration $V_1^t X$ est proche de celle pour la configuration $V_1^o X$: les différences d'énergie pour H et O sont d'environ 2% et 0.8%, respectivement, alors qu'elles sont de 50 % pour C et N. Ces résultats sont équivalents à ceux obtenus par Wang au cours de sa thèse [103, 104].

Les énergies de formation des amas VX tendent vers les valeurs d'énergies de formation d'une lacune et d'un atome en insertion lorsqu'ils sont infiniment distants l'un de l'autre ($E^f(V_\infty^o X) = E^f(V) + E^f(oX)$, ou $E^f(V_\infty^t X) = E^f(V) + E^f(tX)$). Pour H, on a $E^f(V_\infty^o X)$ et $E^f(V_\infty^t X)$ qui sont respectivement égales à 1.512 et 1.774 eV, alors que pour C, N et O les valeurs de ces 2 énergies sont respectivement 2.023/3.627, 2.152/3.223, et 1.937/2.095 eV. L'écart entre la valeur de l'énergie de formation de l'amas VX entre la configuration $V_1^o X$ et $V_\infty^o X$ représente, pour H, C, N et O respectivement, -15.3 %, -15.6 %, -1.4 % et -58.9 %. Cette tendance pourra être mise en parallèle avec l'écart des valeurs du volume de formation pour les mêmes configurations d'amas.

Concernant l'énergie de liaison, nous identifions 2 cas. Le premier cas concerne l'hydrogène et l'oxygène, pour lesquels les deux configurations à l'intérieur de la lacune sont stables $V_1^t X$, $V_1^o X$ ainsi que la configuration $V_2^o X$. Le second cas concerne les atomes de C et N, où seules les configurations faisant intervenir un site octaédrique ($V_1^o C$, $V_1^o N$ et $V_2^o N$) est stable avec une liaison attractive :

Nous pouvons nous attarder sur la position de l'atome au voisinage de la lacune après relaxation. Dans le tableau 6.6, nous avons reporté les positions avant et après relaxation des atomes X. On constate que pour C et N, l'atome se retrouve après relaxation quasiment dans le site octaédrique idéal, alors que dans le cas de O et H, l'atome se rapproche de la lacune. Dans le cas de l'oxygène, ce déplacement est très important, comme nous pouvons le voir sur la figure 6.7.

6.3.3 Grandeur volumiques

Comme dans les cas précédents, nous avons calculé différents types de volume pour les amas VX . L'ensemble des grandeurs volumiques est reporté dans le tableau 6.6. On constate que pour chaque site d'insertion où se situe X , le volume de formation des amas croît avec la taille de l'atome. Par exemple, les volumes de formation moyen avec H, C, N et O en sites octaédriques sont égaux à $\bar{\Omega}(V_i^o H) = 8.51$, $\bar{\Omega}(V_i^o C) = 10.63$, $\bar{\Omega}(V_i^o N) = 14.56$ et $\bar{\Omega}(V_i^o O) = 15.34 \text{ \AA}^3$. Pour X en sites tétraédriques, nous avons : $\bar{\Omega}(V_i^t H) = 9.30$, $\bar{\Omega}(V_i^t C) = 4.70$, $\bar{\Omega}(V_i^t N) = 14.79$ et $\bar{\Omega}(V_i^t O) = 16.64 \text{ \AA}^3$. En moyenne, pour un amas donné, le volume de formation, pour les configurations $V_i^o X$ est plus faible que le volume de formation des configurations $V_i^t X$.

Nous avons calculé les écarts entre le volume de formation entre les configurations $V_1^o X$ et $V_\infty^o X$. Pour H, C, N et O, on trouve 13%, 1%, 16% et 60%, respectivement. Nous constatons donc que pour l'ensemble des amas VX , à l'exception de VC , la formation en configuration $V_1^o X$ conduit à une dilatation moins importante que la dilatation associée à la formation des éléments de l'amas pris séparément.

Le volume de ségrégation permet d'évaluer quantitativement si la variation de volume, associée à la liaison de V et X, se traduit par une augmentation ou par une diminution de volume de formation et donc à une augmentation ou à une diminution de la déformation du système. Dans le cas des amas VH et VC , on obtient un volume de ségrégation négatif quelle que soit la configuration. Pour l'amas VN , seules les configurations $V_1^M X$ et $V_1^t X$ ont un volume de ségrégation négatif. Enfin pour l'amas VO , les configurations ayant un volume de ségrégation négatif sont $V_1^t X$ et $V_1^o X$.

En ce qui concerne la variation du volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ de H, C, N et O, nous remarquons que les valeurs associées aux configurations où X est situé à l'intérieur de la lacune (c'est-à-dire $V_1^M X$, $V_1^t X$ et $V_1^o X$) ont des valeurs entre 3.12 et 4.85 Å³. Pour les configurations où X est hors de la lacune, deux observations peuvent être faites. Tout d'abord, pour une configuration donnée, $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ augmente avec la taille de l'atome. Ensuite, la valeur de $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ est plus importante pour X en *t* qu'en *o*. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 4.2.5, la distance entre un site tétraédrique et les atomes de nickel 1NN, est plus faible que dans le cas du site octaédrique. En y incorporant un atome, la déformation induite est donc plus importante dans *t* que dans *o* (gène stérique). En présence de la lacune, on observe le même effet pour H, C et N, en dépit de la présence de la lacune : ce qui permet d'expliquer que les sites $V_1^o X$ sont donc plus stables que les sites $V_1^t X$. Dans le cas de l'oxygène, on note que l'insertion de O dans la lacune en 1NN, conduit à une déformation équivalente dans les deux sites, ce qui peut, là aussi, expliquer que les configurations $V_1^o O$ et $V_1^t O$ ont des énergies de formation équivalentes.

6.3.4 Charge de Bader

Les charges de Bader des amas *VX*, reportées dans le tableau 6.6, ont été déterminées de la même manière que lors de l'étude des paires *XY* et des interstitiels seuls. L'information pertinente réside dans la variation de la charge de Bader $\Delta\mathcal{B}_C$ des atomes. Nous l'avons obtenue en retranchant le nombre d'électrons de valence N_{val}^e qui permet de savoir s'il y a un transfert d'électrons plus ou moins important.

Les résultats concernant les différentes espèces chimiques présentent la même tendance que ce que nous avions déjà observé pour les interstitiels seuls : la différence de charge de Bader augmente avec le numéro atomique *Z* comme le montre les moyennes des différences de transfert de charge pour VH, VC, VN et VO (qui sont respectivement égale à 0.26, 0.65, 0.85 et 0.91 e). Les charges de Bader sont différentes pour un type amas *VX* donné, en fonction de la configuration de l'amas. La différence de charge de Bader tend à augmenter avec la distance entre la lacune et l'atome en insertion, sauf pour VO et VC pour qui aucune tendance claire ne se dégage. La différence de charge de Bader ne semble pas dépendre d'une des grandeurs

volumiques (V^f , V^{seg} ou $\delta\mathcal{V}_{Vor}$) ou énergétiques (E^f ou E^b). La charge de Bader est définie par l'intégrale de la densité électronique ρ_e sur le volume dont les frontières sont définies par $\partial\rho_e/\partial t = 0$. La valeur de la charge de Bader (qui n'est pas une grandeur mesurable, ne nous donne qu'une information *qualitative* du transfert de charge) dépend donc de la forme de la densité électronique et non de la disposition des atomes de nickel voisins à X (bien que la densité électronique ne soit pas indépendante des coordonnées des atomes).

6.3.5 Différence de densité de charge

Nous nous intéressons à présent à la différence de densité de charge de formation et de liaison représentés sur les figures 6.7 et 6.8. Nous avons décidé de ne présenter que les différences de densité de liaison des configurations V_1^oX .

La différence de densité de charge de formation des amas VX en configuration V_1^oX montre une accumulation de charge entre l'atome en insertion et les atomes de nickel 1NN. Ceci suggère que les atomes H, C, N et O et les atomes de nickel 1NN établissent les liaisons de type covalentes. L'analyse de la différence de densité de charge de liaison des amas VX montre pour H, C et N une diminution de la densité de charge dans la zone entre l'atome en insertion et la lacune, et une augmentation de la densité de charge entre l'atome en insertion et les atomes de nickel 1NN.

Les variations de densité de charge (6.7 et 6.8) sont d'autant plus importantes que le nombre d'électrons de valence de l'élément est important. Ainsi la variation de charge pour H est la plus faible et la variation de charge la plus importante est observée pour le cas de l'amas VO. En ce qui concerne les amas VC et VN, les variations de densité autour de C et N ainsi qu'au voisinage de la lacune sont semblables, avec une variation légèrement plus importante pour VC. Pour VO, nous constatons qu'il y a une augmentation de la densité électronique au centre de la lacune, les électrons localisés dans cette région de l'espace ne participent pas à l'établissement d'une quelconque liaison et entraîne l'apparition d'une charge négative associée à la lacune.

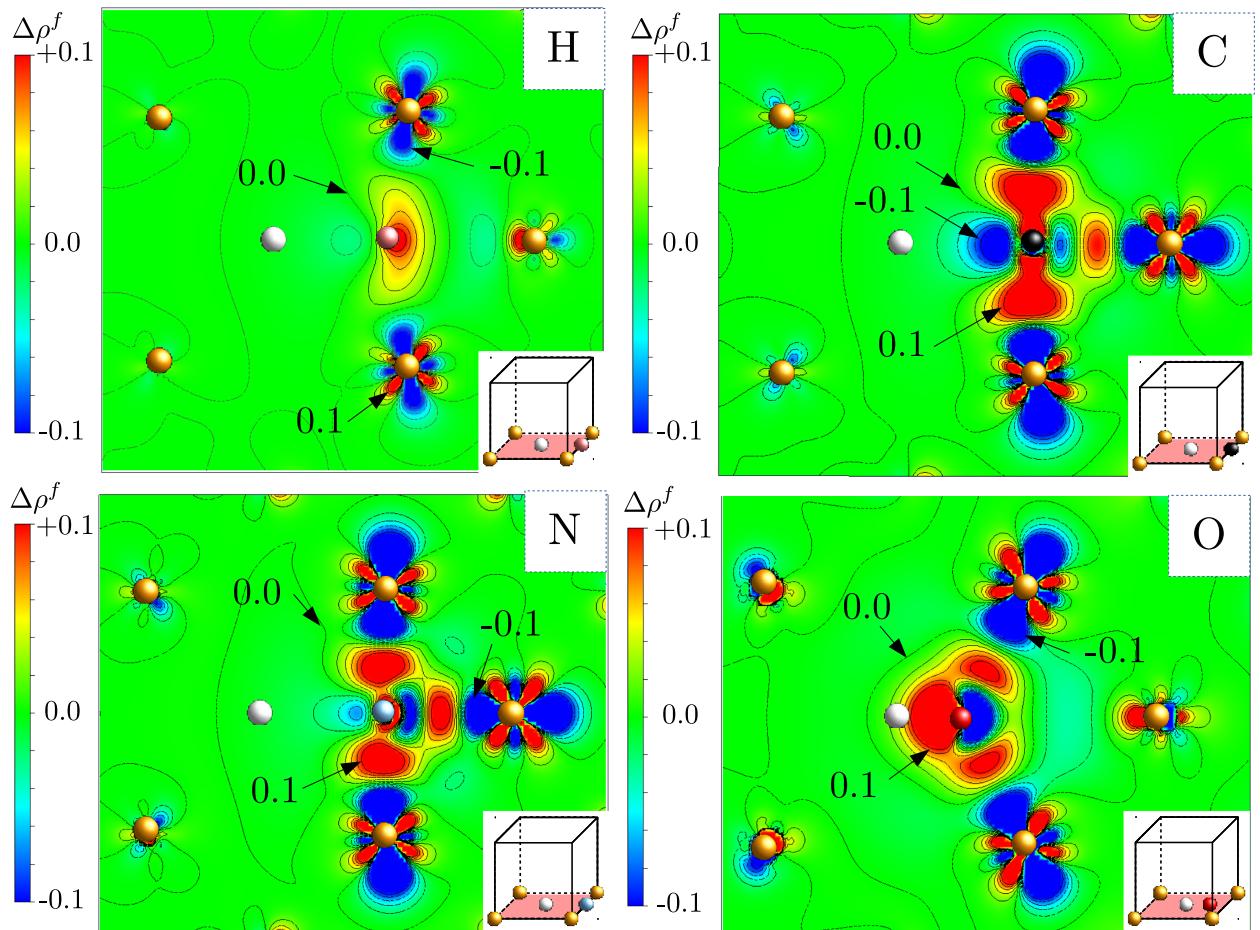


FIGURE 6.7 – Différence de densité de charge de formation des amas VH, VC, VN et VO dans la configuration V_1^oX . Les différences de charges représentées appartiennent au plan (001) comme représenté schématiquement en bas à droite de chaque différence de densité (plan en rouge). La lacune est représentée par une sphère blanche, les atomes de nickel sont représentés par des sphères jaunes et les atomes H, C, N et O en insertion sur un site octaédrique sont représentés par une sphère rose, noire, bleu et rouge.

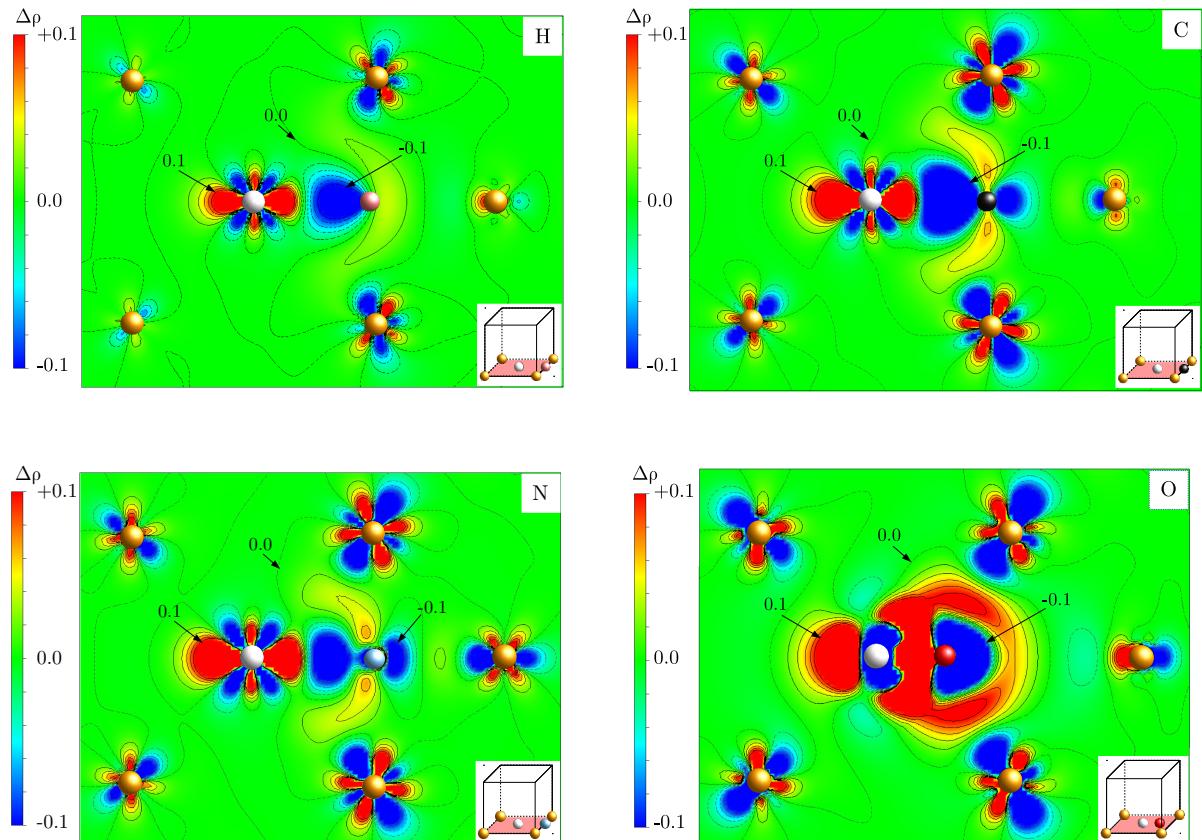


FIGURE 6.8 – Différence de densité de charge de liaison des amas VH, VC, VN et VO dans la configuration V_1^oX . Les différences de charges représentées appartiennent au plan (001) comme représenté schématiquement en bas à droite de chaque différence de densité (plan en rouge). La lacune est représentée par une sphère blanche, les atomes de nickel sont représentés par des sphères jaunes et les atomes H, C, N et O en insertion sur un site octaédrique sont représentés par une sphère rose, noire, bleu et rouge.

CHAPITRE 6 – ÉTUDE DES
AMAS DE PAIRES –

Chapitre 7

Étude des amas X_n , VX_n et autres amas complexes

Sommaire

7.1	Les amas X_n	218
7.1.1	Étude énergétique	218
7.1.2	Les grandeurs volumiques	221
7.2	Les amas VX_n	222
7.2.1	Stabilité	224
7.2.2	Cas particulier des VO_2 et VN_2	226
7.3	Les amas V_2X	228

CHAPITRE 7 – ÉTUDE DES
AMAS X_n , VX_n ET
AUTRES AMAS COMPLEXES

7.1 Les amas X_n

Les différentes configurations des amas X_n ont été représentées sur la figure 7.1. Nous avons considéré les configurations des amas pour lesquels les constituants occupent uniquement des sites octaédriques afin de limiter le nombre de configurations à construire. Les configurations incluant un ou plusieurs sites M ou tétraédriques ne sont pas considérées. Les résultats présentés dans les sections 6.1 et 6.2 ont en effet montré que les paires X_2 et XY constituées d'au moins un atome en site M ou t sont instables ou ont une énergie de formation très importante.

Nous ne nous intéresserons pas ici à la variation de volume de Voronoï, à la charge de Bader ni à la différence de densité de charge. Notre but n'est pas ici d'étudier finement l'ensemble des amas suivant les différentes configurations mais de savoir si les amas pouvaient être thermodynamiquement favorables, une étude énergétique suffira donc à cette étude.

7.1.1 Étude énergétique

Les différentes énergies de formation, de liaison et de ségrégation en fonction du nombre d'atomes X ont été reportées sur les graphiques 7.2. Qualitativement, on constate que l'énergie de formation des amas H_n $E^f(H_n)$ est plus faible que celles des amas O_n notée $E^f(O_n)$. Celles des amas de carbone et d'azote, $E^f(C_n)$ et $E^f(N_n)$, sont beaucoup plus élevées que celles pour les amas H_n et O_n . Et en particulier, les énergies de formation des amas N_n sont les plus élevées. Les configurations de plus faibles énergies pour les amas H_n et O_n forment une courbe concave, qui décroît à partir de $n = 5$ et $n = 3$ pour H_n et O_n , respectivement. L'énergie des amas C_n et N_n eux croient linéairement avec n .

L'énergie de liaison des différents amas présente également 2 tendances : celle des amas H_n et O_n qui ont une énergie de liaison négative et pour lesquels l'énergie décroît avec le nombre d'atomes constituant l'amas, et celle des amas C_n et N_n , pour lesquels leurs énergies

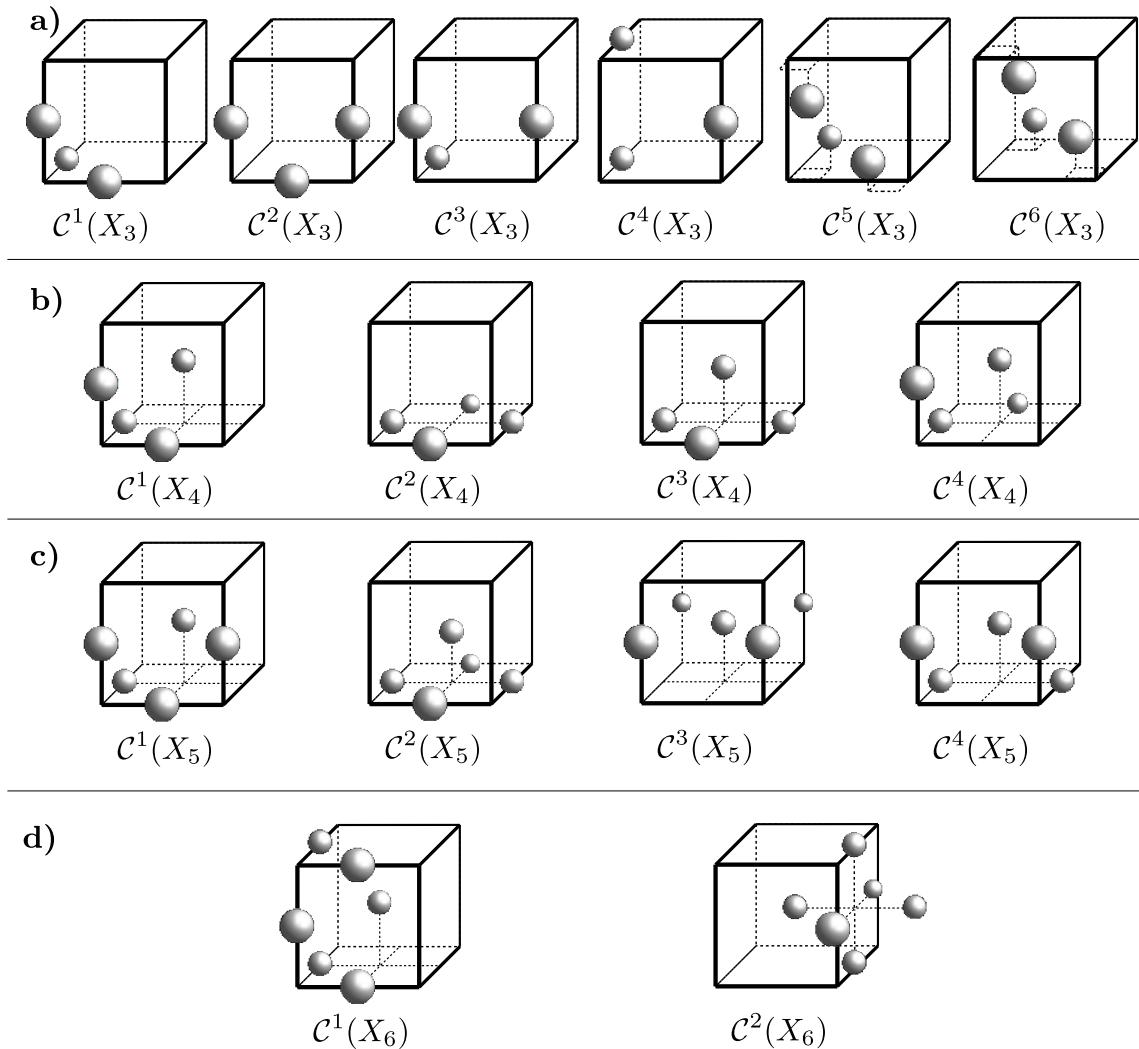


FIGURE 7.1 – Représentation schématique des différentes configurations étudiées pour les amas X_n : **a)** les amas X_3 , **b)** les amas X_4 , **c)** les amas X_5 et **d)** les amas X_6 .

de liaison sont négatives et constantes jusqu'à $n = 2$ et $n = 3$, puis augmentent et deviennent positives, au-delà de ces concentrations.

Concernant l'énergie de ségrégation, qui traduit l'énergie fournie (ou perdue) par le système lors de la formation de la liaison d'un atome supplémentaire avec un amas de plus petite taille, supposé déjà formé (dans sa configuration la plus stable), on constate que pour les amas H_n et O_n cette énergie est négative pour les configurations les plus stables. Dans le cas des amas

CHAPITRE 7 – ÉTUDE DES

AMAS X_n , VX_n ET

AUTRES AMAS COMPLEXES

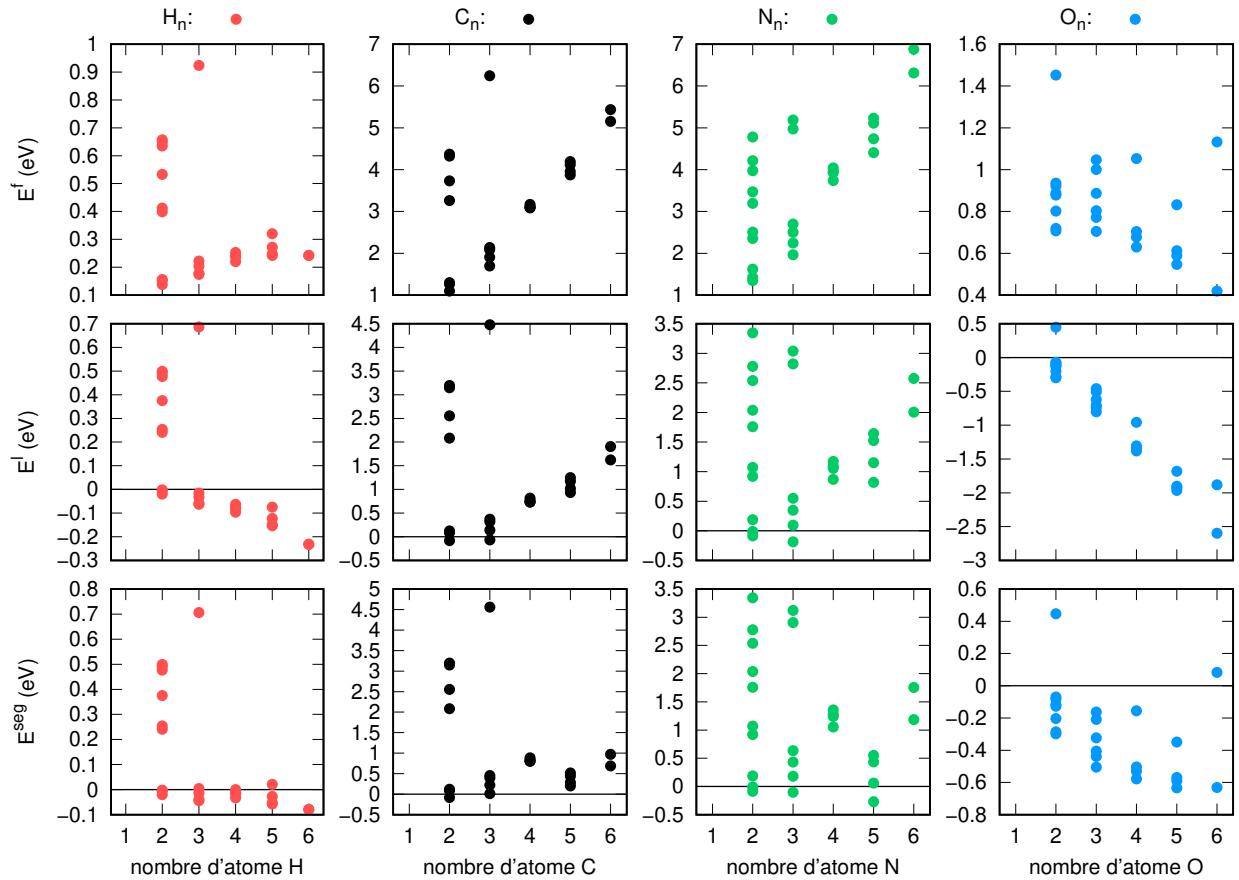


FIGURE 7.2 – Graphiques des énergies de formation (1^{ere} ligne), de liaison (2^{eme} ligne) et de ségrégation (3^{eme} ligne) des amas X_n , en fonction du nombre d'atomes constituants l'amas.

C_n et N_n , les énergies de ségrégation des amas qui sont globalement positives, à l'exception de quelques configurations pour N_n .

Le fait que l'énergie de formation pour les amas O_n diminue en fonction du nombre d'atomes constituant l'amas signifie très clairement que ce sont des amas qui sont énergétiquement favorables. Ce résultat n'est cependant pas une condition nécessaire pour former des amas thermodynamiquement stables. La condition nécessaire pour la formation d'amas stable est que la variation d'énergie de formation $E^f(X_n) - E^f(X_{n-1})$ doit être inférieure à $E^f(^oX)$. C'est le cas pour des amas H_n (jusqu'à $n = 6$ en moins) qui sont favorables d'un point de vue énergétique contrairement aux amas C_n et N_n (dans une moindre mesure).

7.1.2 Les grandeurs volumiques

Les volumes de formation, de liaison et ségrégation pour les amas X_n ont aussi été calculés et les valeurs résumées sur les graphiques 7.3.

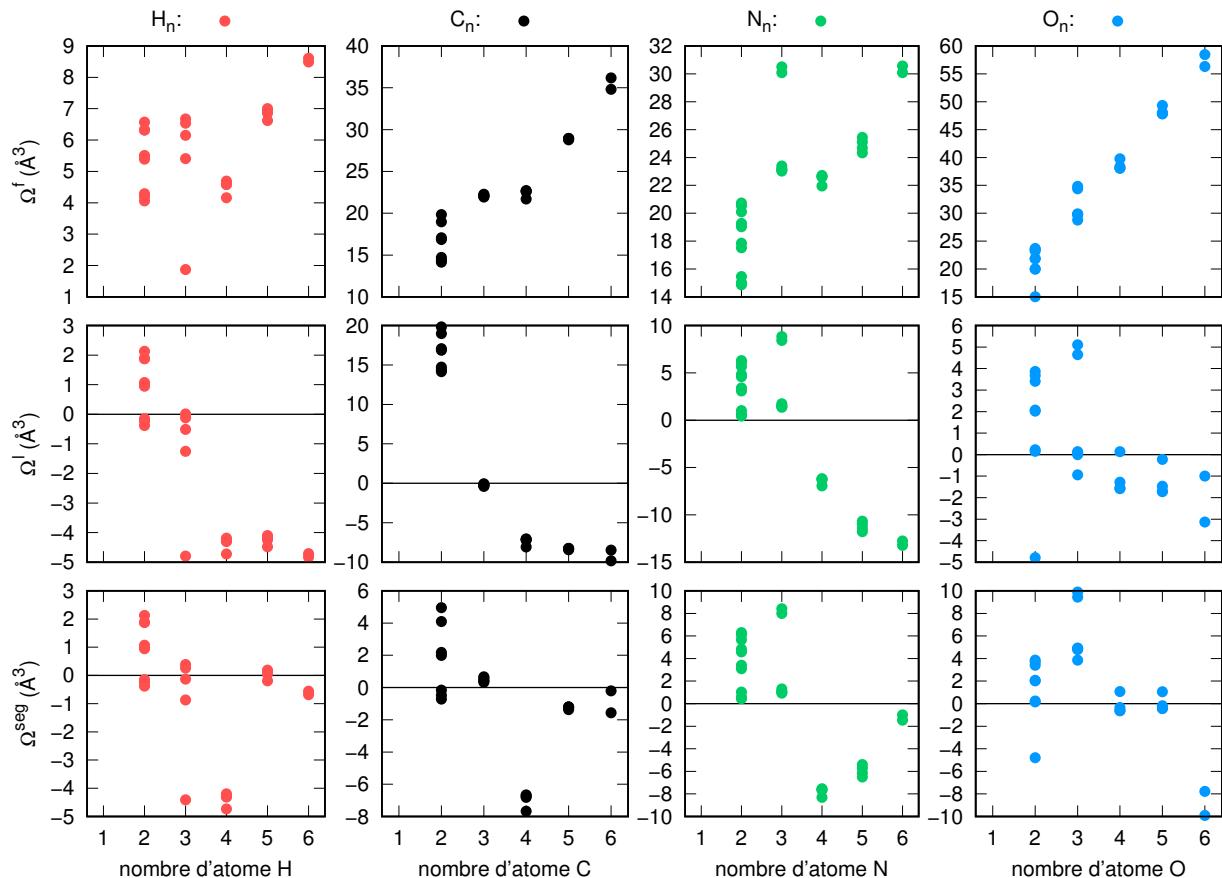


FIGURE 7.3 – Graphiques des volumes de formation (1^{ere} ligne), de liaison (2^{eme} ligne) et de ségrégation (3^{eme} ligne) des amas X_n , en fonction du nombre d'atomes constituants l'amas.

Tout d'abord, on constate que le volume de formation augmente avec le nombre d'atomes au sein de l'amas et également avec la taille de l'élément. À titre d'exemple, nous pouvons voir que le volume de formation des amas H_6 , C_6 , N_6 et O_6 varie respectivement de 8.49 (8.61), 34.82 (36.18), 30.09 (30.56) et 56.33 (58.46) \AA^3 pour la configuration la plus stable (la moins stable). Plus l'élément est “gros”, plus l'amas est gros, même si les volumes de formation des amas C_n et N_n sont très semblables.

Si nous regardons les volumes de liaison des amas, ils deviennent négatifs à partir de $n = 3$ (dès $n = 2$ en ce qui concerne H_n) et ils augmentent en valeur absolue avec le nombre d'atomes n . Cela signifie que l'augmentation de volume induite par un amas X_n est moindre que l'augmentation de volume causée par n atomes X en insertion sur un site o . L'interaction entre atomes semble donc être attractive.

Il n'y a pas de tendance claire en ce qui concerne les volumes de ségrégation. Par exemple, pour les amas X_3 , quelques amas H_3 possèdent des volumes de ségrégation négatifs (configurations $\mathcal{C}^2(X_3)$ et $\mathcal{C}^3(3)$) alors que pour les autres amas il est positif. Les amas X_4 constitués de H, C et N possèdent, quant-à eux, des valeurs de Ω^{seg} négatives et sont les plus faibles parmi les valeurs de volumes de ségrégations des X_n . Les amas O_4 (à l'exception de la configuration $\mathcal{C}^2(X_4)$) présentent également des volumes de ségrégation négatifs mais l'amplitude des valeurs est faible comparé à H_4 , C_4 et N_4 . Enfin, les amas X_6 possèdent tous des volumes de ségrégation négatifs.

Nous avons souhaité savoir s'il existait une corrélation entre les énergies de formation, de liaison et ségrégation avec les volumes de formation, liaison et ségrégation (voir annexe D.1) mais aucune conclusion claire n'a pu être dégagée.

7.2 Les amas VX_n

Nous allons maintenant présenter les résultats sur les amas VX_n . Pour les mêmes raisons que pour les amas X_n , nous ne nous intéressons pas à la variation de volume de Voronoï, la charge de Bader ni à la différence de densité électronique. L'ensemble des configurations des amas VX_n considérées ont été représentées sur la figure 7.4. Nous n'avons considéré que les configurations pour lesquels les constituants occupent des sites octaédriques. Pour les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe précédent, les configurations incluant un ou plusieurs sites M ou tétraédriques n'ont pas été considérées au regard de l'instabilité ou des valeurs d'énergie de formation trop grande des paires XY et VX , à l'exception de la configuration tétraédrique 1NN de la lacune. Cependant, des études concernant les amas VH_n [175] ont montré que des configurations constituées d'atomes sur des sites tétraédriques ont

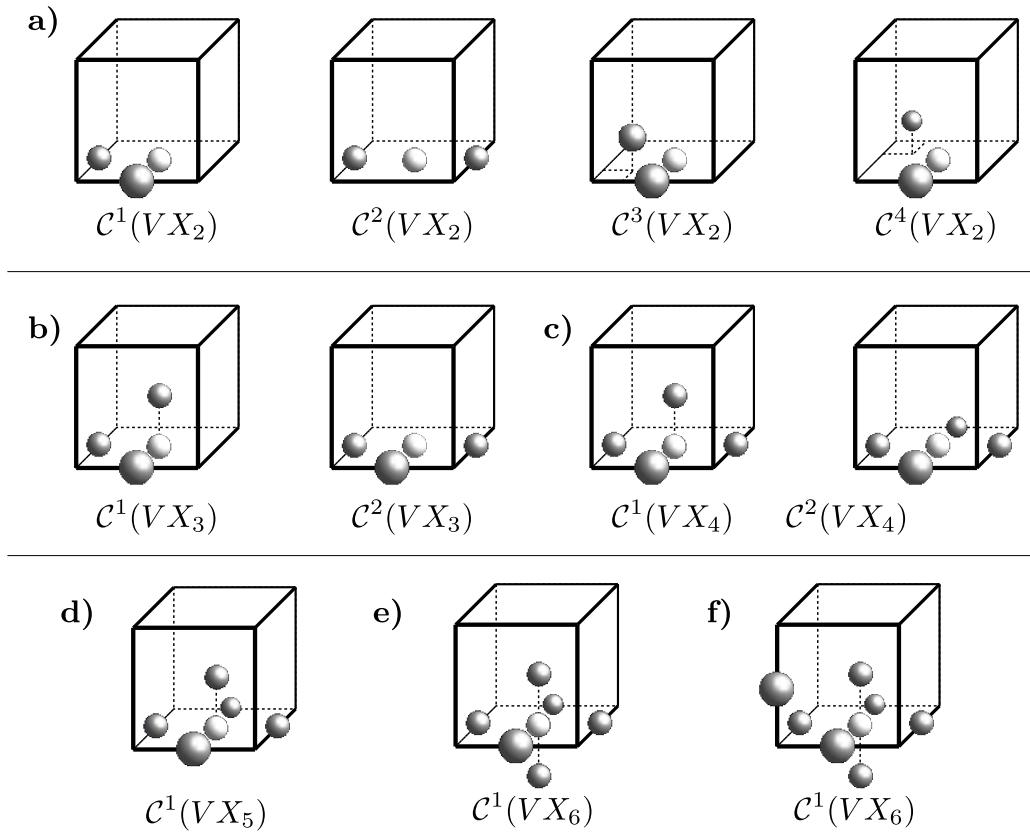


FIGURE 7.4 – Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VX_n . La sphère blanche de chaque configuration correspond à la lacune et les sphères grises correspondent aux atomes X.

des énergies de ségrégation négatives et seraient donc favorables. Cependant ces énergies de ségrégation sont toutes supérieures à celles des amas où les atomes occupent uniquement des sites octaédriques qui auront alors un poids thermodynamique plus important, nous avons donc décidé d'ignorer la majorité des configurations où un atome ou plus occupe un site tétraédrique. Il faut noter que 2 configurations ($\mathcal{C}^3(VX_2)$ et $\mathcal{C}^4(VX_2)$) n'ont pas été réalisées au cours des études réalisées dans VH_n [175] et VO_n [176]. Nous avons donc étudié aussi ces configurations.

Après relaxation, nous avons dans la plupart des cas des configurations qui sont conservées en dehors de quelques cas. Les quatre configurations explorées de l'amas VH_2 sont stables.

Pour l'amas VC_2 , les configurations $\mathcal{C}^3(VC_2)$ et $\mathcal{C}^4(VX_2)$ sont instables et évoluent respectivement vers une configuration *dumbbell* centrée sur la lacune et alignée le long d'une direction $<100>$ et la configuration $\mathcal{C}^2(VX_2)$. En ce qui concerne l'amas VN_2 , la configuration $\mathcal{C}^3(VN_2)$ est aussi instable et évolue vers une configuration “dumbbell”, où les atomes d'azote sont alignés suivant une direction $<111>$ centrée sur la lacune, la configuration $\mathcal{C}^4(VH_2)$, quant-à elle, est stable. Enfin, dans le cas des amas VO_n , la configuration $\mathcal{C}^3(VX_2)$ n'est pas stable et se transforme en $\mathcal{C}^4(VX_2)$.

7.2.1 Stabilité

Les énergies de formation, de liaison et de ségrégation des amas sont présentées sur les graphiques 7.5. Les valeurs d'énergie de formation et de ségrégation des amas VH_n et VO_n ¹ ont été extraites des articles de Connétable [175, 176] et à partir desquelles les valeurs d'énergie de liaison des amas ont été calculées.

Nous observons 2 tendances différentes pour les énergies de formation : la première concerne les amas VH_n et VO_n pour lesquels les énergies de formation diminuent avec le nombre d'atomes présents au sein de l'amas ; la seconde concerne les amas VC_n et VN_n , où les énergies de formation augmentent avec le nombre d'atomes de l'amas. Les énergies de formation des différents amas VH_n , VC_n VN_n et VO_n varient de 1.046 à 0.332, 2.463 à 7.087, 2.058 à 6.411 et 1.981 à -1.654 eV.

L'analyse des énergies de liaison nous permettent de déterminer si les amas sont plus énergétiquement favorables que l'ensemble des constituants pris isolément, les uns des autres. Dans le cas des amas VH_n et VO_n , les énergies de liaisons sont négatives, ce qui est en accord avec les résultats sur les énergies de formation. Par contre, les amas VC_n (sauf pour les configurations $\mathcal{C}^1(VX_2)$ et $\mathcal{C}^2(VX_2)$) et VN_n , ont des énergies de liaison positives, ce qui montre que la formation de ces différents amas n'est pas favorable.

Pour finir, les énergies de ségrégation des amas VH_n et VO_n sont négatives : la liaison d'un atome supplémentaire sur un amas VX_n est favorable jusqu'au moins $n = 7$. L'ajout d'un 7^{ème} atome dans l'amas (sur un site octaédrique 2NN de la lacune) engendre, pour les

1. Seules les valeurs d'énergies des amas VO_n avec $n \geq 3$ ont été extraites de l'article de Connétable [176].

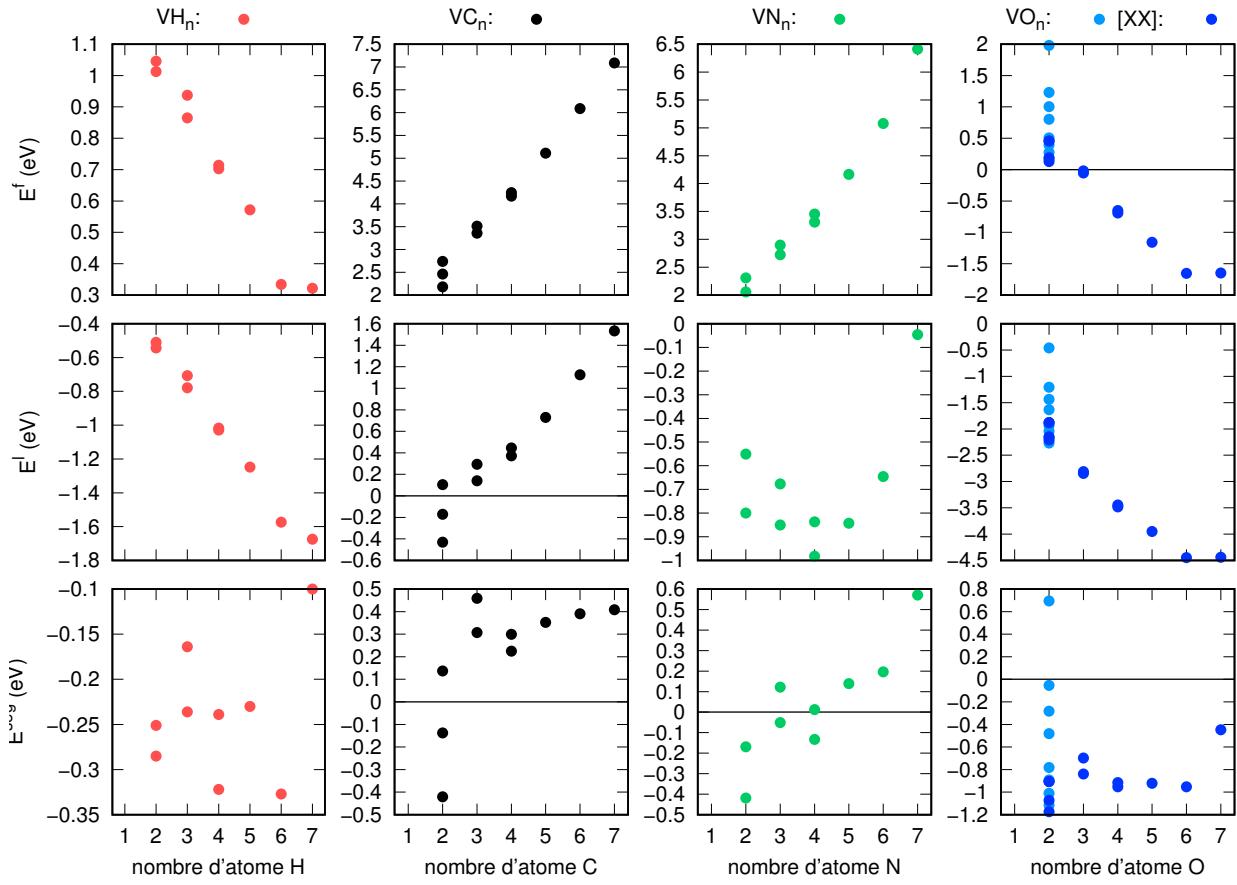


FIGURE 7.5 – Graphiques des énergies de formation (1^{ere} ligne), de liaison (2^{eme} ligne) et de ségrégation (3^{eme} ligne) des amas VX_n , en fonction du nombre d’atomes présents au sein de l’amas. Les valeurs d’énergies de VH_n et VO_n proviennent respectivement des articles [175] et [176].

amas VH_n , VN_n et VO_n , une augmentation de l’énergie de ségrégation de -0.3 à -0.1 eV pour H, et -1.0 à -0.4 eV pour O. Nous expliquons cela au fait que l’ensemble des sites octaédriques 1NN de la lacune étant tous occupés par des atomes, l’ajout du 7^{ième} atome, dans un site 2NN, possède alors 3 atomes voisins X en site octaédrique 1NN.

7.2.2 Cas particulier des VO_2 et VN_2

Attardons-nous aux cas des VO_2 et VN_2 . Nous avons exploré des configurations supplémentaires pour l'amas VO_2 . Sept configurations supplémentaires ont été imaginées en considérant des sites octaédriques et tétraédriques. En outre, nous nous sommes questionné sur la possibilité de former des molécules, sachant que les phases de références de N et O sont toutes les deux des molécules diatomiques. Nous avons alors fait l'hypothèse qu'il était possible que deux atomes O (respectivement 2 atomes N) pouvaient se lier et former une molécule de O_2 (resp. N_2) au sein de la lacune. Afin de valider/invalider cette hypothèse, nous avons considéré 2 configurations supplémentaires dans lesquelles la distance entre les deux atomes O (resp. deux atomes d'azote) sont à une distance égale à la liaison de la molécule O_2 (resp. N_2). La longueur de la liaison des molécules $O_2(g)$ et $N_2(g)$ sont respectivement de 1.21 et 1.10 Å, voir annexe A.1. Le cas de l'hydrogène n'a pas été considéré car il a déjà été montré qu'il n'est pas possible de reformer une molécule de H_2 dans une mono- ou bi-lacune [175]. Nous avons représenté l'ensemble des nouvelles configurations sur la figure 7.6.

La relaxation de l'amas VN_2 dans la configuration $\mathcal{C}^5(VN_2)$ ne converge pas vers une configuration où la distance entre les 2 atomes N est proche de $d(N_2(g))$. Les 2 atomes de N s'éloignent l'un de l'autre jusqu'à la configuration $\mathcal{C}^2(VN_2)$. Par contre, la relaxation de VN_2 dans la configuration $\mathcal{C}^6(VN_2)$ converge vers une structure proche d'une molécule de N_2 . Les 2 atomes N sont alignés suivant la diagonale de la maille cfc avec le barycentre de N_2 centré sur la lacune. La distance entre les 2 atomes de N est alors de 1.32 Å, ce qui correspond à 120% de la longueur de la liaison de la molécule de N_2 . En ce qui concerne le cas de VO_2 dans ces mêmes configurations, une fois relaxée on obtient une configuration où les 2 atomes d'oxygène sont à une distance proche de la longueur de liaison de la molécule de dioxygène. La configuration $\mathcal{C}^5(VO_2)$ converge vers la configuration $\mathcal{C}^2(VO_2)$ alors que la configuration ($\mathcal{C}^6(VO_2)$) converge vers la configuration $\mathcal{C}^{11}(VX_2)$.

Les différentes grandeurs énergétiques et volumiques de VN_2 dans la configuration $\mathcal{C}^6(VN_2)$ sont : $E^f = 3.413$ eV, $E^l = 0.544$ eV, $E^{seg} = 0.893$ eV, $\Omega^f = 14.86$ Å³, $\Omega^l = -6.23$ Å³, $\Omega^{seg} = -6.84$ Å³. Cette configuration de l'amas VN_2 est énergétiquement plus élevée et son volume de formation est légèrement supérieure à $\Omega(\mathcal{C}^2(VN_2))$.

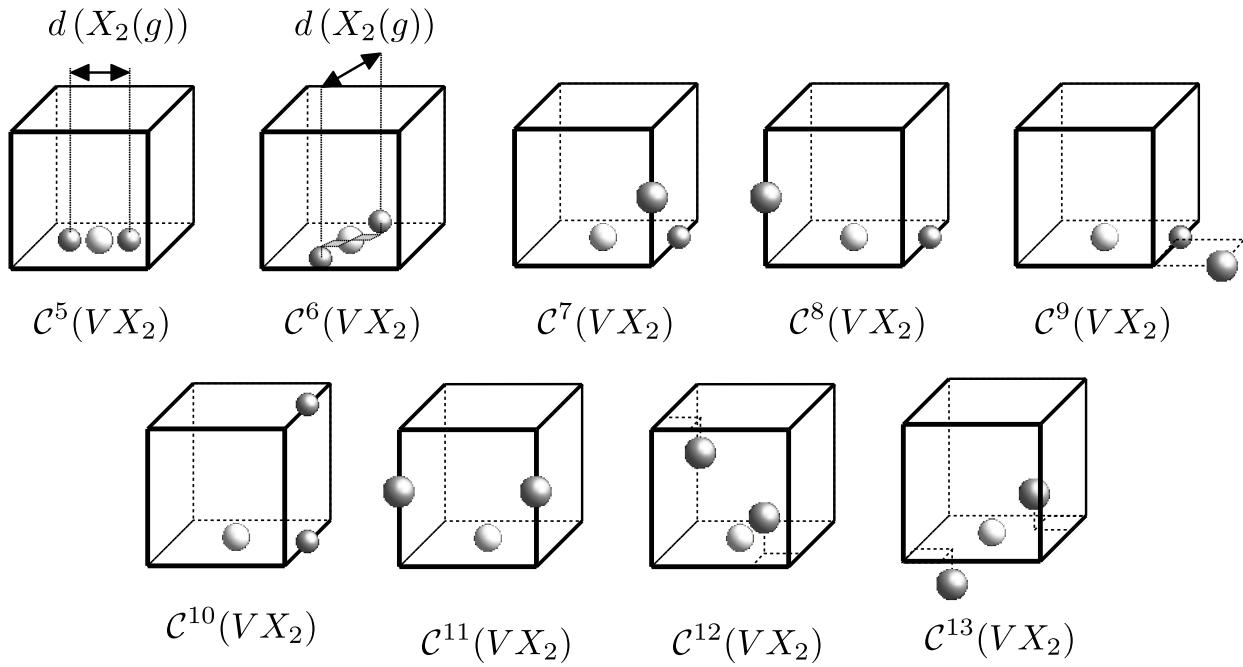


FIGURE 7.6 – Représentation des configurations VX_2 supplémentaires : les 2 atomes au sein des configurations $\mathcal{C}^5(VX_2)$ et $\mathcal{C}^6(VX_2)$ sont distants d'une longueur $d(O_2(g))$ qui correspond à la longueur de la liaison au sein de la molécule diatomique de X_2 .

Parmi ses nouvelles configurations, deux d'entre elles possèdent une énergie de formation inférieure à 1 eV : la configuration $\mathcal{C}^{12}(VX_2)$ et la configuration $\mathcal{C}^{13}(VX_2)$ qui ont respectivement des énergies de formation de 0.804 eV et 0.391 eV, donnant alors des énergies de liaison de -1.636 et -2.046 eV. Les 2 atomes d'oxygène de chaque configuration sont sur des sites tétraédriques 1NN de la lacune, se rapprochent du centre de la lacune et donc l'un de l'autre également. La distance de chacun des atomes d'oxygène dans les configurations $\mathcal{C}^{12}(VX_2)$ et $\mathcal{C}^{13}(VX_2)$ passent respectivement de 1.52 Å à 1.20 et 1.13 Å. La différence de distance résulte très probablement de l'interaction entre les 2 atomes O de l'amas.

Les autres configurations présentent un atome de O situé sur un site octaédrique 2NN ou 3NN de la lacune. Ces différentes configurations ont des énergies de formation comprises entre 1.003 et 1.981 eV. Au total, l'ensemble des configurations supplémentaires considérées pour l'amas VO_2 ont une énergie de ségrégation négative (excepté pour la configuration $\mathcal{C}^{11}(VX_2)$)

TABLE 7.1 – Énergie de formation, de liaison, et de ségrégation ainsi que le volume de formation, de liaison et de ségrégation de l’amas VO_2 suivant les configurations supplémentaires représentées figure 7.6.

Configuration	E^f	E^l	E^{seg}	Ω^f	Ω^l	Ω^{seg}
$\mathcal{C}^7(VX_2)$	1.232	-1.208	-0.054	24.90	-1.57	3.23
$\mathcal{C}^8(VX_2)$	1.003	-1.437	-0.283	21.86	-4.61	0.19
$\mathcal{C}^9(VX_2)$	1.265	-1.175	-0.021	24.64	-1.83	8.69
$\mathcal{C}^{10}(VX_2)$	1.138	-1.302	-0.148	22.23	-4.24	8.16
$\mathcal{C}^{11}(VX_2)$	1.981	-0.459	0.695	28.07	1.6	6.4
$\mathcal{C}^{12}(VX_2)$	0.804	-1.636	-0.482	21.88	-4.59	0.21
$\mathcal{C}^{13}(VX_2)$	0.394	-2.046	-0.892	20.96	-5.51	-0.71

ce qui signifie qu’elles sont toutes thermodynamiquement favorables. Cela vient de la forte attractivité entre une lacune et un atome d’oxygène et de l’attractivité entre 2 atomes d’oxygène, quelque soit les sites occupés par les 2 atomes.

7.3 Les amas V_2X

Dans cette section, nous nous intéressons au cas des amas contenant deux lacunes et un atome X. Les sections 6.3 sur les paires VX et sur les bi-lacunes 3.2.4 ont révélé notamment qu’un atome et une lacune peuvent avoir une énergie de ségrégation forte et donc présenter une liaison forte. En outre, nous avons vu que l’énergie de ségrégation d’une bi-lacune est faiblement négative donc présente une faible liaison ou du moins ne se repousse pas. Nous avons supposé que la formation des amas V_2X est tout à fait envisageable au vu des résultats précédents. Nous avons donc étudié les amas V_2X afin de savoir si la ségrégation d’une lacune supplémentaire sur une paire VX est encore favorable. De plus, la ségrégation d’un atome X pourrait permettre de stabiliser la population de bi-lacunes.

Les configurations explorées sont représentées sur la figure 7.7. En tout, 9 configurations

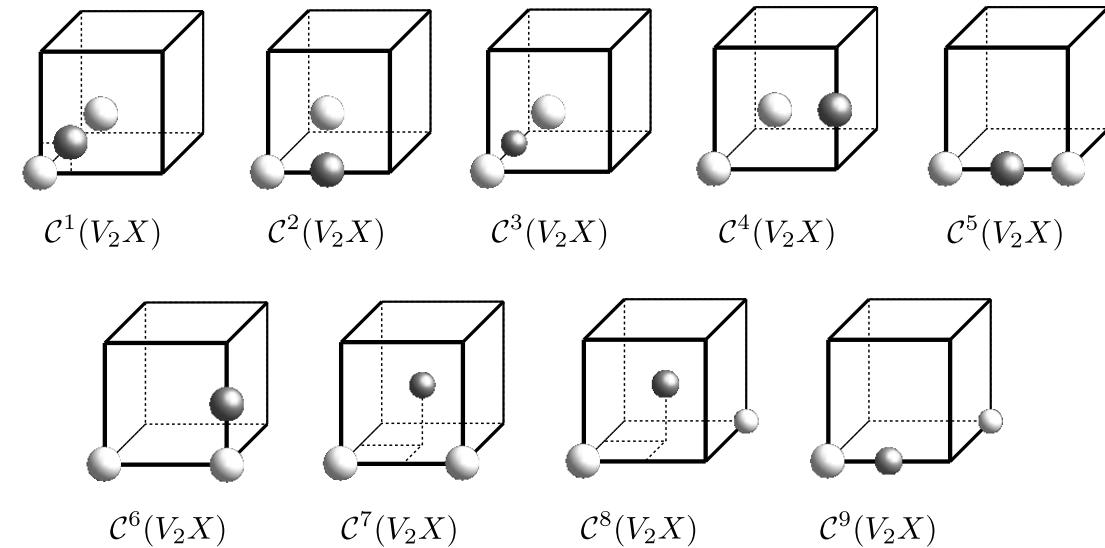


FIGURE 7.7 – Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas V_2X . Les sphères blanches correspondent à des lacunes, la grise correspond un atome H, C, N ou O.

ont été étudiées. Seules des configurations où l'atome X est en site octaédrique et où les 2 lacunes sont au plus 3NN l'une de l'autre, à l'exception de la configuration $\mathcal{C}^1(V_2X)$, ont été envisagées. La configuration $\mathcal{C}^1(V_2X)$ est particulière car l'atome X est situé au milieu de la liaison entre les 2 lacunes 1NN l'une de l'autre. Après la relaxation, l'ensemble des configurations est stable à l'exception des 2 premières configurations pour l'amas V_2O .

En raison de la symétrie des configurations $\mathcal{C}^1(V_2X)$ et $\mathcal{C}^5(V_2X)$ et du fait que l'atome X est au milieu des deux lacunes qui sont situées à des distances proches de X ($\sqrt{2}a/4$ ($\approx 1.3 \text{ \AA}$) pour $\mathcal{C}^1(V_2X)$ et $a/2$ ($\approx 1.8 \text{ \AA}$) pour $\mathcal{C}^5(V_2X)$). Nous avons calculé les fréquences de vibration de l'atome X dans ces 2 configurations afin de vérifier si les fréquences de vibrations associées à l'atome X sont toutes positives. Pour les amas V_2H , V_2C et V_2N , les différents atomes appartenant à ces amas présentent tous des fréquences positives au sein des 2 configurations. Par contre, pour l'amas V_2O , l'atome O a une fréquence négative dans chacune de ces configurations. Les configurations $\mathcal{C}^1(V_2X)$ et $\mathcal{C}^5(V_2X)$ ne sont donc stables pour V_2O . Pour le cas spécifique de V_2O , nous avons testé 2 configurations supplémentaires pour lesquelles l'atome O est en site tétraédrique. Les configurations initiales et finales sont représentées sur la figure

7.8. On constate que la configuration $\mathcal{C}^{10}(V_2X)$ n'est pas stable. L'atome d'oxygène quitte le

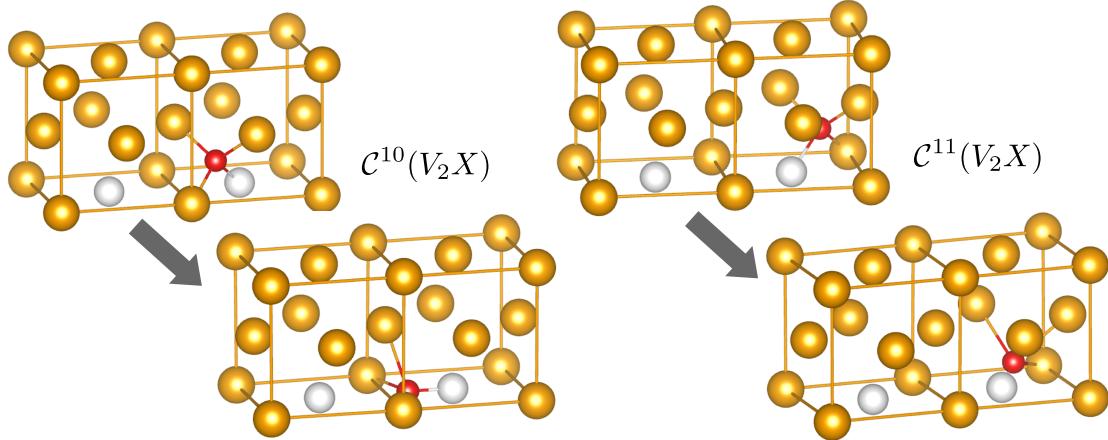


FIGURE 7.8 – Représentation des 2 configurations supplémentaires pour l'amas V_2O où l'atome O est en site tétraédrique.

site tétraédrique à l'intérieur de la lacune pour aller occuper un site octaédrique o_v le long de l'axe reliant les 2 lacunes. La configuration $\mathcal{C}^{11}(V_2X)$ est, quant-à elle, stable. L'atome O se rapproche du centre de la lacune afin d'occuper le site t_v .

Les énergies des amas V_2X , celles-ci sont résumées sur les figures 7.9. On remarque que les énergies de formation des amas V_2X dépendent fortement des configurations. L'énergie de formation de l'amas V_2O est la plus faible, suivie de celles des amas V_2H puis de V_2N et V_2C . Les énergies de formation des amas V_2H , V_2C et V_2N varient d'environ ± 0.46 , ± 0.35 et ± 0.53 eV respectivement, mais moins pour V_2O . L'énergie de formation de l'amas V_2O augmente avec les distances entre l'atome O et les lacunes. Concernant l'énergie de formation des configurations $\mathcal{C}^{10}(V_2O)$ et $\mathcal{C}^{11}(V_2O)$ pour l'amas V_2O sont respectivement $E^f(\mathcal{C}^{10}(V_2O)) = 1.770$ eV et $E^f(\mathcal{C}^{11}(V_2O)) = 2.326$ eV.

Les énergies de liaison des différents amas V_2X en fonction des configurations sont pour la plupart négatives, ce qui montre que la formation de ces amas, dans ces configurations, est favorable par rapport à l'ensemble des constituants isolés. L'énergie de liaison est positive pour les configurations $\mathcal{C}^1(V_2X)$, $\mathcal{C}^2(V_2X)$ et $\mathcal{C}^6(V_2X)$. Ces 3 configurations ont en commun que l'atome C est proche des 2 lacunes en même temps. Dans le cas de $\mathcal{C}^2(V_2X)$ et $\mathcal{C}^6(V_2X)$, l'atome

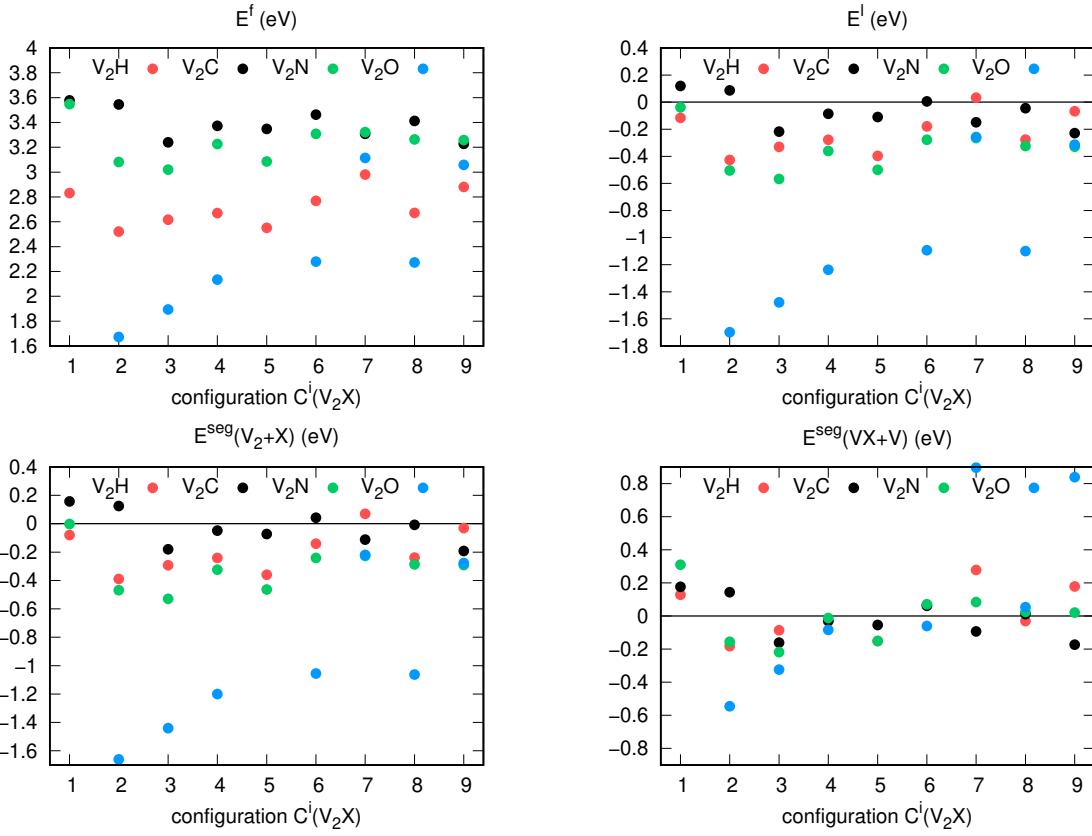


FIGURE 7.9 – De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation par rapport à V_2 et de ségrégation par rapport à VX des différentes configurations étudiées pour les amas V_2X .

C est sur un site octaédrique 1NN de chacune des 2 lacunes, alors que dans la configuration $C^1(V_2X)$, l'atome C est situé encore plus près des 2 lacunes, puisqu'il est entre les deux lacunes.

Dans la section 6.3 consacrée aux paires VX , nous avions vu que l'amas VC en configuration V_1^oX est stable et dans la section 3.2.4, traitant de la bi-lacune, nous avons obtenu une énergie de liaison de -0.038 eV pour la bilacune 1NN. On en déduit que la présence d'une seconde lacune dans V_2C déstabilise l'atome C . La cause de cette déstabilisation ne peut être que supposé ici car nous n'avons pas étudié en détail chacune des configurations. La présence d'une bilacune à proximité d'un atome C se traduit par la coupure de deux liaisons $Ni - C$. Dans le cas de l'amas VC , la liaison entre une lacune et un atome de C est

accompagné par la coupure d'une liaison $Ni - C$ et d'un renforcement des liaisons $Ni - C$ restantes. On peut imaginer que la coupure de la seconde liaison $Ni - C$ n'est pas compensée (du moins entièrement) par le renforcement des liaisons $Ni - C$ restantes pour les configurations $\mathcal{C}^2(V_2X)$ et $\mathcal{C}^6(V_2X)$. Cette hypothèse peut être appliquée aux amas V_2H et V_2N dans la même configuration, expliquant ainsi leurs faibles énergies de liaison.

Les énergies de liaison des configurations $\mathcal{C}^1(V_2X)$ à $\mathcal{C}^1(V_2X)$ des V_2O sont particulièrement grandes par rapport aux autres amas V_2X . Cela s'explique par la forte interaction dans le cas des amas $V - O$ lorsque O est sur un site 1NN d'une lacune, en comparaison des autres cas.

Pour finir, l'énergie de ségrégation peut être calculée de 2 manières différentes pour les amas V_2X . La première façon, notée R1, consiste à calculer l'énergie de ségrégation d'un atome sur la bilacune :



ou celle, notée R2, associée à la ségrégation d'une lacune sur un amas VX :



Les énergies de ségrégation suivant R1 sont quasiment toutes négatives. Les valeurs associées aux amas V_2H , V_2C et V_2N ont des valeurs semblables. Celles associées à l'amas V_2O atteignent des valeurs nettement plus petite, notamment pour les configurations $\mathcal{C}^1(V_2O)$, $\mathcal{C}^2(V_2O)$ et $\mathcal{C}^5(V_2O)$ qui ont des énergies de ségrégation aux alentours de -1.6 eV. Suivant la réaction R2, certaines configurations ont des énergies de ségrégation négatives. De la même manière que pour l'énergie de ségrégation suivant R1, les valeurs d'énergie les plus faibles sont associées à l'amas V_2O . On peut en déduire le même type d'observation que pour les énergies de liaison : l'énergie est d'autant plus petite que le nombre de liaisons $V - X$ 1NN est important. C'est la raison pour laquelle les configurations $\mathcal{C}^2(V_2X)$, $\mathcal{C}^3(V_2X)$ et $\mathcal{C}^5(V_2X)$ ont les énergies les plus faibles que les autres.

Chapitre 8

Amas ternaires

Sommaire

8.1 Les amas VOX	234
8.1.1 Configurations considérées	234
8.1.2 Grandeurs énergétiques	235
8.2 Amas O_2X et VO_2X	237
8.2.1 Amas O_2X	237
8.2.2 Les amas VO_2X	240

8.1 Les amas VX_3

Nous venons de présenter les résultats des amas VX_n , où les atomes au voisinage de la lacune sont de la même espèce. L'objectif originel de ce travail était de voir si la présence simultanée de l'oxygène et d'un autre élément interstitiel pouvait modifier la concentration et la diffusion de l'oxygène dans Ni. Or nous avons vu que l'énergie de formation de la paire VO était très favorable, nous avons donc envisagé des configurations où l'on associait à la paire VO une autre espèce X.

8.1.1 Configurations considérées

Les différentes configurations d'amas VOX sont représentées sur la figure 8.1. Nous avons considéré des configurations où les atomes O et X occupent des sites octaédriques uniquement. Seuls les sites octaédriques 1NN et 2NN de la lacune ont été étudiés.

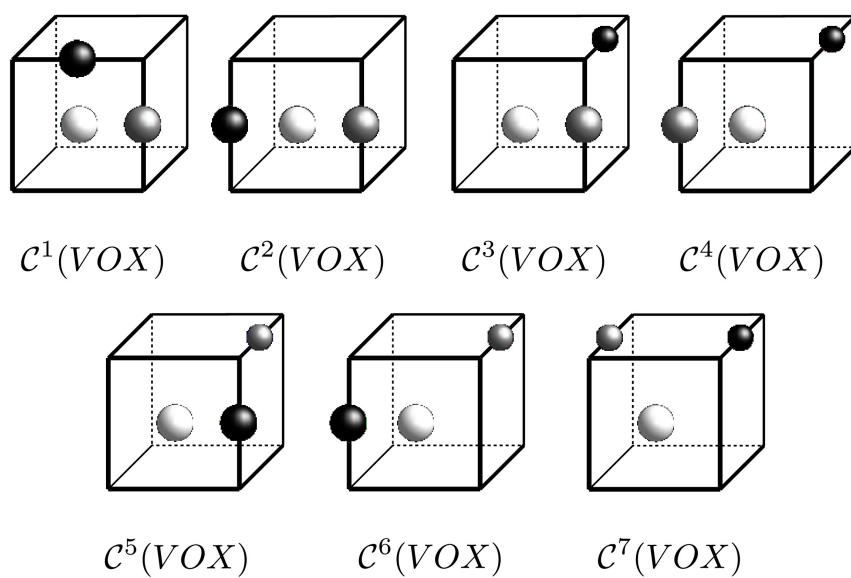


FIGURE 8.1 – Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VOX . La sphère blanche correspond à la lacune, la grise correspond à l'oxygène et la sphère noire à H, C ou N.

Pour les différents amas VOH , VOC et VON , après relaxation, nous obtenons que toutes les configurations considérées sont géométriquement stables, à l'exception de la configuration $\mathcal{C}^3(VOC)$ qui est instable et qui se transforme en $V_{1o}^{to}O_3^oC$ où l'atome d'oxygène se déplace du site octaédrique 1NN dans le site tétraédrique 1NN de la lacune, et où l'atome C restant dans le site octaédrique 2NN de la lacune.

8.1.2 Grandeurs énergétiques

Les énergies de formation, de liaison et de ségrégation des amas VOX sont résumées sur les graphiques de la figure 8.2. Nous pouvons remarquer que, pour les amas VOX , l'énergie de formation la plus faible est associée à la configuration $\mathcal{C}^2(VOX)$ où les 2 atomes de l'amas sont en site octaédrique 1NN de part et d'autre de la lacune, à l'exception de l'amas VOC pour la configuration $\mathcal{C}^4(VOX)$ qui a une énergie de formation légèrement plus faible que la configuration $\mathcal{C}^2(VOX)$.

Les valeurs des énergies de formation des amas VOC et VON sont très proches et sont comprises entre 1.02 et 2.52 eV. L'amas VOH possède des énergies de formation plus faibles en comparaison. Pour l'ensemble de ces 3 amas, nous remarquons que les valeurs d'énergie de formation sont les plus faibles lorsque l'atome O occupe un site octaédrique 1NN. Si l'on regarde désormais les énergies de liaison de ces amas, on note que toutes les énergies sont négatives, ce qui signifie que les amas sont plus stables que l'ensemble des constituants considérés isolément les uns des autres. Les énergies de formation les plus faibles sont associées aux configurations pour lesquelles l'atome O est en site octaédrique 1NN de la lacune. Ce sont donc ces configurations qui ont les énergies de liaison les plus négatives. Nous remarquons également que les configurations ayant la distance la plus grande entre l'atome O et les atomes C et N ont une énergie de liaison plus faible que celles où les atomes sont en sites octaédriques 1NN l'un de l'autre. Si par exemple, nous comparons les énergies de liaison des configurations $\mathcal{C}^1(VOX)$ et $\mathcal{C}^2(VOX)$, et les configurations $\mathcal{C}^5(VOX)$ et $\mathcal{C}^6(VOX)$, nous constatons alors que l'énergie de la configuration $\mathcal{C}^1(VOX)$ est plus élevée que l'énergie de la configuration $\mathcal{C}^2(VOX)$. Cette observation peut être aussi faite pour $\mathcal{C}^5(VOX)$, qui a une énergie est plus élevée que celle de $\mathcal{C}^6(VOX)$.

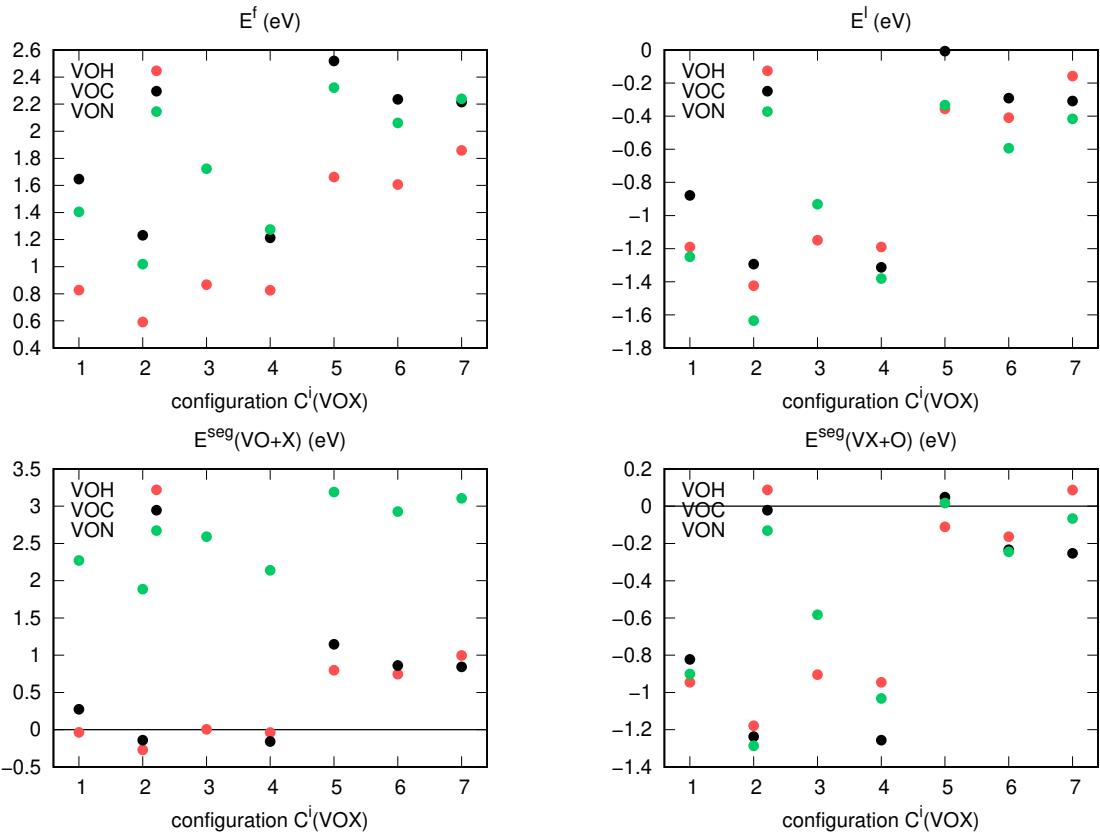


FIGURE 8.2 – De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation, par rapport à l’amas VO , et l’énergie de ségrégation, par rapport à l’amas VX , des différentes configurations étudiées pour les amas VOX .

Concernant les énergies de ségrégation, nous pouvons considérer la ségrégation suivant deux points de vue :



et



Les énergies de ségrégation des amas VOH et VOC suivant R1, résumées sur la figure 8.2, sont positives à l’exception des configurations $\mathcal{C}^2(\text{VOX})$ et $\mathcal{C}^4(\text{VOX})$ qui possèdent des énergies de

ségrégation faiblement négative : elles sont donc toutes favorisées. Notons que les 2 exceptions ont pour particularité que l’atome X occupe un site octaédrique 2NN et 3NN (respectivement pour $\mathcal{C}^2(VOX)$ et $\mathcal{C}^4(VOX)$) de l’atome O. Concernant l’amas VON , les énergies de ségrégation de l’ensemble des configurations explorées sont toutes positives et d’au minimum 2 eV, ce qui implique qu’aucune des configurations n’est favorable d’un point de vue énergétique et que le système préférera former une paire VO et un atome isolé N .

Les énergies de ségrégation suivant la réaction R2 sont toutes négatives en dehors de 2 cas. L’observation effectuée concernant l’énergie de formation, E^f , en fonction de la position de l’atome O vis-à-vis de la lacune peut être aussi appliquée ici dans le cas de E^{seg} suivant R2 : E^{seg} est minimale lorsque l’atome O occupe un site octaédrique 1NN de la lacune. De même que celle faite sur l’évolution de E^f en fonction de la distance entre les atomes O et X peut être faite pour E^{seg} : E^{seg} est plus faible lorsque X et O sont en 2NN et 3NN l’un de l’autre.

8.2 Amas O_2X et VO_2X

Dans cette dernière section, nous nous intéressons au cas des amas contenant deux atomes O, un atome X avec ou non une lacune. L’étude des amas VOX et des paires OX et VX nous permettent de faire l’hypothèse que certains amas O_2X et VO_2X sont probablement stables. L’étude des amas O_2X et VO_2X va nous permettre de déterminer l’impact de la ségrégation de X sur la paire O_2 mais également celle de O sur une paire OX déjà formée et de l’influence de la présence ou non d’une lacune sur les amas O_2X . La section est constituée de 2 sous-parties, dans la première nous présenterons les amas O_2X puis la seconde les amas VO_2X .

8.2.1 Amas O_2X

Six configurations ont été considérées pour les amas O_2X qui impliquent uniquement des sites octaédriques. Elles sont représentées sur la figure 8.3. Nous avons considéré les configurations compactes. En effet, nous avons considéré les paires O_2 et OX en ${}^oX_1{}^oY$ et

${}^oX_2^oY$ auxquelles nous avons ajouté un 3^{ième} atome de manière à ce que celui-ci soit sur un site 1NN de l'un des 2 atomes de la paire tout en étant au plus en 3NN du seconde atome de la paire. L'ensemble des configurations des amas O_2X considérées sont stables. Les différentes

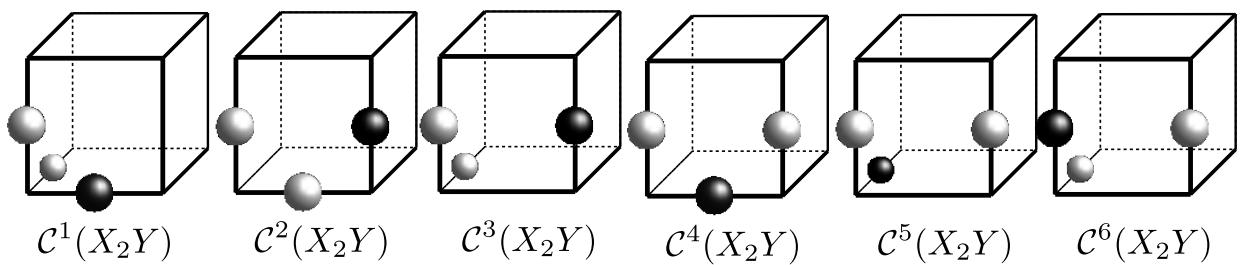


FIGURE 8.3 – Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas O_2Y . Les sphères grises correspondent aux atomes d'oxygène et la sphère noire à l'atome X étant soit H, C ou N.

données énergétiques des amas O_2X explorées ont été reportées sur la figure 8.4.

On constate, comme nous nous y attendons, que les énergies de formation de l'amas O_2H est plus faible que celles des amas O_2C et O_2N , qui sont approximativement identiques. L'énergie de formation de l'amas O_2H varie peu en fonction de la position de H pour des positions de O différentes. En effet, au sein des configurations $\mathcal{C}^1(O_2X)$, $\mathcal{C}^2(O_2X)$ et $\mathcal{C}^3(O_2X)$ les atomes d'oxygène sont en sites octaédriques 1NN l'un de l'autre et seule la position de H change. Les énergies de formation de ces 3 configurations sont sensiblement identiques : 0.759 eV pour les 2 premières et 0.763 eV pour la 3^{ième} configuration. De même que pour les configurations $\mathcal{C}^4(O_2X)$ et $\mathcal{C}^5(O_2X)$, la paire O_2 est en configuration ${}^oX_2^oX$ et seule la position de H change. Pour ces 2 configurations, l'énergie de formation $\mathcal{C}^4(O_2X)$ et $\mathcal{C}^5(O_2X)$ sont égales à 0.845 et 0.826 eV, respectivement.

Pour les amas O_2C et O_2N , les résultats sont différents. L'énergie de formation est d'autant plus grande que le nombre de liaisons 1NN entre X et O est grand. Afin d'illustrer ce propos, nous pouvons voir que $\mathcal{C}^4(O_2X)$ et $\mathcal{C}^1(O_2X)$ ont 2 liaisons $O - X$ 1NN et sont celles qui ont les énergies de formation les plus élevées. Ensuite on trouve les configurations $\mathcal{C}^6(O_2X)$, $\mathcal{C}^5(O_2X)$ et $\mathcal{C}^2(O_2X)$ qui possèdent une liaison $O - X$ 1NN et enfin la configuration $\mathcal{C}^3(O_2X)$ qui ne

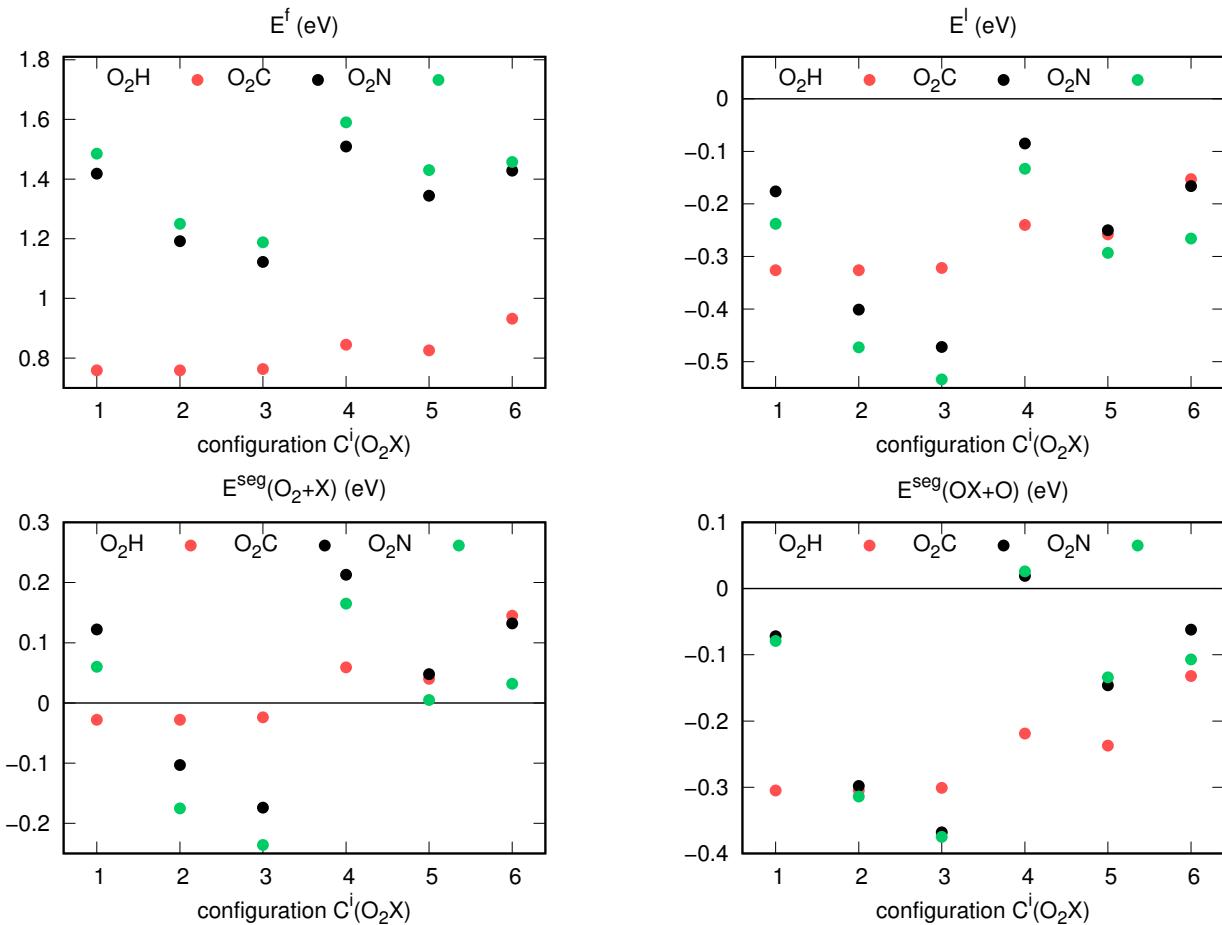


FIGURE 8.4 – De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation par rapport à O_2 et de ségrégation par rapport à OX des différentes configurations étudiées pour les amas O_2X .

possède pas de liaison $O - X$ 1 NN.

On constate aussi, qu’indépendamment de la longueur des liaisons, que l’énergie de formation augmente avec l’angle formé par O-X-O, comme on peut le voir dans le tableau 8.1.

En ce qui concerne l’énergie de liaison, en dehors du fait qu’elle soit négative pour les 3 types d’amas O_2X , aucune observation particulière supplémentaire ne peut être faite. De la même manière qu’à la section 8.1 à propos des amas VOX , nous avons calculé 2 énergies

TABLE 8.1 – Angle dans le ternaire O-X-O pour les différentes configurations considérées. Nous donnons aussi leurs énergies de formation.

configuration	\mathcal{C}^3	\mathcal{C}^2	\mathcal{C}^1	\mathcal{C}^5	\mathcal{C}^6	\mathcal{C}^4
angle O-C-O ($^\circ$)	34.5	42	55.23	55.7	86.40	86.58
$E^f(O_2C)$ (eV)	1.12	1.19	1.42	1.34	1.43	1.51
angle O-N-O ($^\circ$)	34.69	42.98	56.50	56.06	87.40	87.86
$E^f(O_2N)$ (eV)	1.18	1.25	1.49	1.43	1.46	1.59

de ségrégation qui relèvent de 2 réactions différentes, que l'on note R1 et R2, associées respectivement à la réaction $O_2 + X \rightarrow O_2X$ et à $OX + O \rightarrow O_2X$. L'énergie de ségrégation est négative pour R1 pour les configurations $\mathcal{C}^2(O_2X)$ et $\mathcal{C}^3(O_2X)$ pour les différents amas O_2X , et la configuration $\mathcal{C}^1(O_2X)$ des amas O_2H considérés. La stabilité des configurations s'explique de la même façon que pour celles des amas O_2C et O_2N : on a un faible nombre de liaisons $O - X$ 1NN, c'est-à-dire 1 pour et 0 pour les configurations $\mathcal{C}^2(O_2X)$ et $\mathcal{C}^3(O_2X)$ respectivement.

Suivant la réaction R2, l'ensemble des configurations à l'exception de $\mathcal{C}^4(O_2X)$ pour les amas O_2X et O_2N sont énergétiquement favorables. Les raisons quant au caractère défavorable de $\mathcal{C}^4(O_2X)$ pour ces 2 amas, on peut l'expliquer par la liaison $O - O$ 2NN moins attractive que la liaison $O - O$ 1NN et d'une liaison $O - X$ 1NN qui est énergétiquement défavorable.

8.2.2 Les amas VO_2X

Pour l'étude des amas VO_2X , nous avons exploré 10 configurations, représentées sur la figure 8.5. Ces configurations ont été choisies en utilisant les mêmes critères que pour les amas O_2X , c'est-à-dire que nous avons privilégié les configurations compactes, ayant le plus de liaison VX 1NN, avec X étant en site tétraédrique ou octaédrique. Les configurations $\mathcal{C}^1(VO_2X)$ et $\mathcal{C}^2(VO_2X)$ sont particulières car l'atome X de l'amas est placé dans le site de substitution, au centre de la lacune. L'objectif est de savoir si la présence des atomes O en sites octaédriques 1NN de la lacune peut stabiliser l'atome X en site substitutionnel initialement

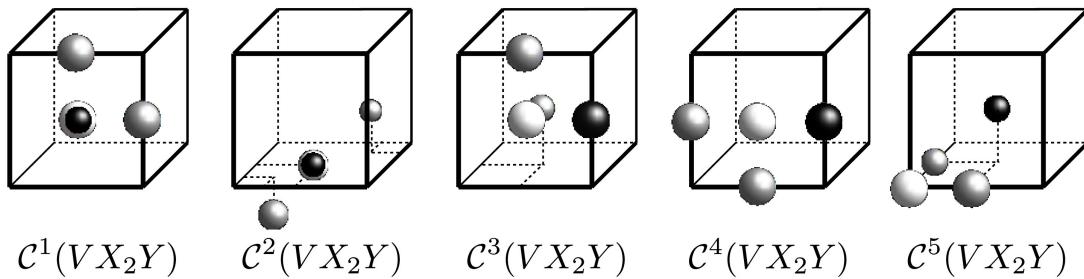


FIGURE 8.5 – Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VO_2Y . La sphère blanche correspond à la lacune, les 2 grises correspondent aux atomes d'oxygène et la noire à l'atome X.

instable.

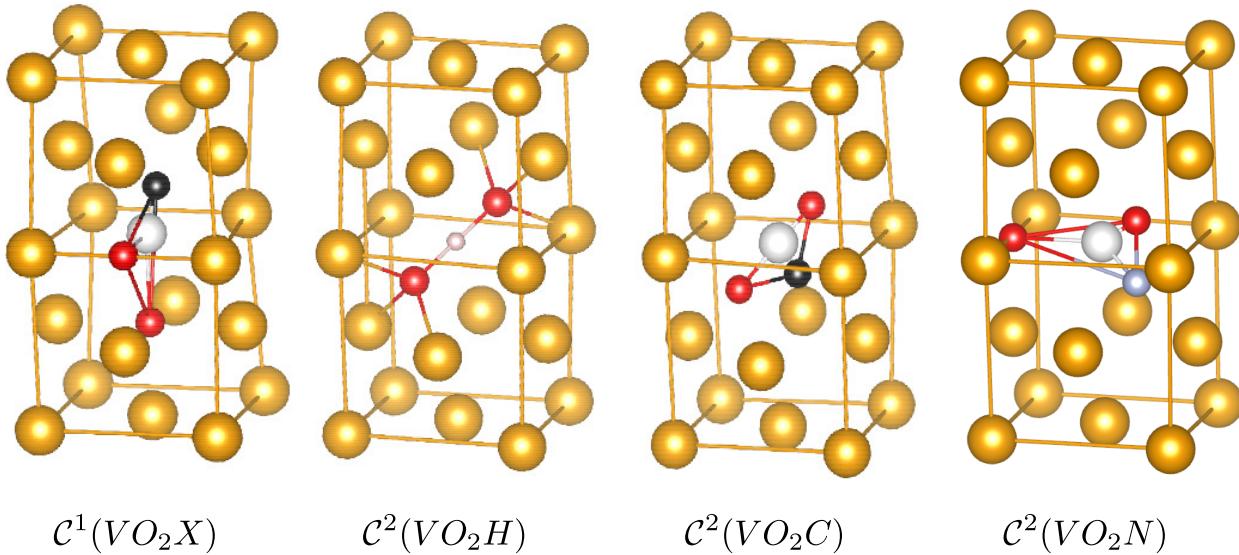


FIGURE 8.6 – Représentation de la configuration atteinte (image de gauche) par les amas VO_2X initialement en configuration $\mathcal{C}^1(VO_2X)$, et des configurations atteintes par les amas VO_2H , VO_2C et VO_2N initialement en configuration $\mathcal{C}^2(VO_2X)$.

Pour les configurations $\mathcal{C}^1(VO_2X)$, l'atome X ne reste pas en site de substitution et se déplace vers le site M 1NN de la lacune dans le même plan des sites octaédriques occupés

par les atomes O. La configuration après relaxation a été représentée sur la figure 8.6. La configuration $\mathcal{C}^2(VO_2X)$ pour l'amas VO_2H est stable contrairement aux amas VO_2C et VO_2N qui convergent vers des configurations différentes, voir la figure 8.6. Les configurations vers lesquelles convergent les amas VO_2C et VO_2N sont différentes l'une de l'autre. Le premier amas se transforme en une configuration où C occupe un site t_v (entre le site tétraédrique 1NN de la lacune et le site substitutionnel) et où les 2 atomes O occupent des sites tétraédriques 1NN de la lacune. Le second amas VO_2N converge vers une configuration où N et 1 atome O occupent des sites tétraédriques 1NN, le second atome O étant dans un site octaédrique 1NN de la lacune.

À propos des autres configurations, la configuration $\mathcal{C}^6(VO_2X)$ n'est pas stable et évolue vers la configuration $V_{111}^{ooo}O_{21}^{oo}Oo_1H$ (**oubli de la faire!!! en cours du coup**).

La configuration $\mathcal{C}^7(VO_2X)$ de l'amas VO_2C n'est pas stable et évolue vers une configuration identique à la configuration $\mathcal{C}^2(VO_2X)$ représentée sur la figure 8.6. Enfin, pour l'amas VO_2N , il y a également une configuration qui n'est pas stable, la configuration $\mathcal{C}^9(VO_2X)$ et qui évolue vers une configuration semblable à celle représentée pour l'amas VO_2N dans la figure 8.6 mais où les 2 atomes O occupent 2 sites tétraédriques 1NN de la lacune et 2NN l'un de l'autre, et où l'atome d'azote occupe le site octaédrique 1NN de la lacune.

Nous nous sommes intéressés aux énergies des amas VO_2X . Celles-ci sont données sur la figure 8.7.

L'énergie de formation des amas VO_2H est plus faible que pour les amas VO_2C et VO_2N . Nous avons également remarqué, dans le cas des amas VOX et O_2X , que la présence de l'atome H modifie peu les valeurs des énergies de formation et de ségrégation qui est associée à la réaction $VO_2 + X \rightarrow VO_2X$. C'est également le cas pour les amas VO_2H où nous pouvons voir sur le graphique de l'énergie de formation que les valeurs pour les configurations $\mathcal{C}^3(VO_2X)$ et $\mathcal{C}^4(VO_2X)$ sont peu différentes l'une de l'autre ($\Delta E^f \approx 0.30$ eV). Néanmoins, nous devons nuancer ce propos car au sein des configurations $\mathcal{C}^1(VO_2H)$ et $\mathcal{C}^5(VO_2H)$, où les 2 atomes O sont également sur des sites octaédriques 1NN, comme pour les configurations $\mathcal{C}^3(VO_2X)$ et $\mathcal{C}^4(VO_2X)$, leurs énergies diffèrent de celles des 2 dernières d'au minimum 0.270 eV.

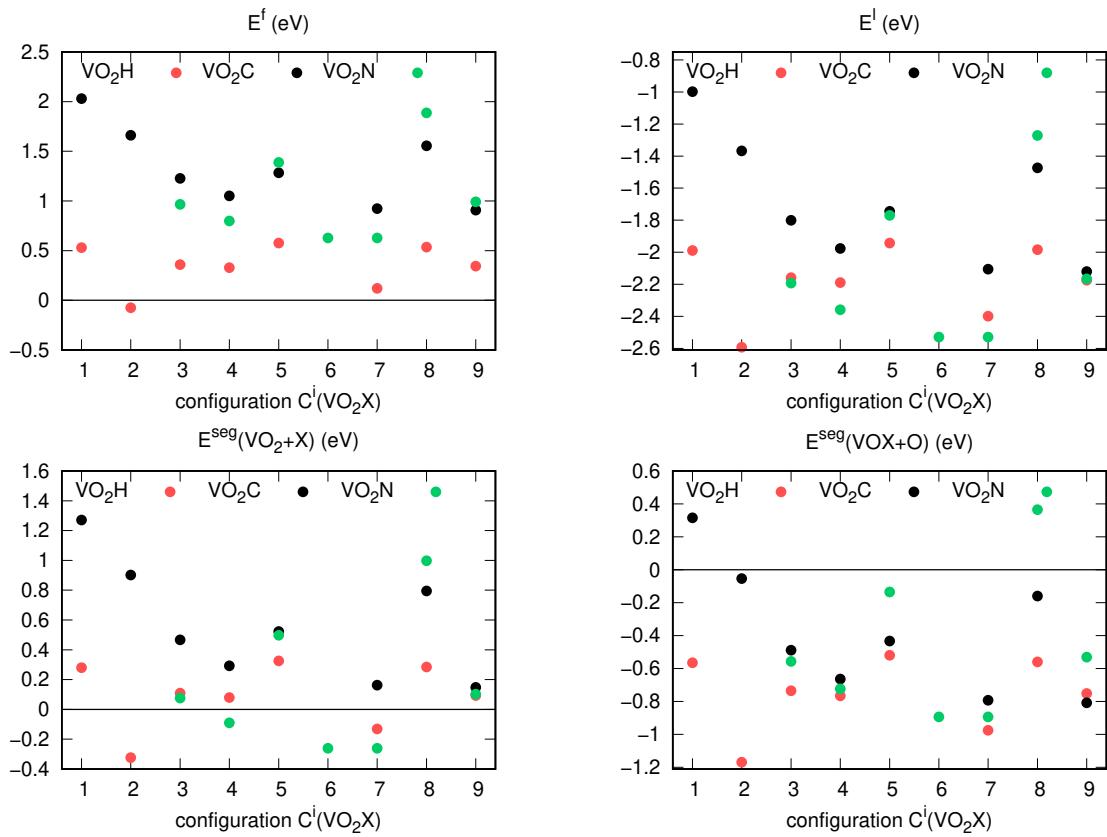


FIGURE 8.7 – De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, liaison, ségrégation par rapport à VO_2 et ségrégation par rapport à VOX des différentes configurations étudiées pour les amas VO_2X .

Notons qu'une configuration de l'amas VO_2H a une énergie de formation faiblement négative ($E^f = -0.074$ eV), ce qui veut indiquer que la formation de cet amas libère de l'énergie et est donc énergétiquement plus favorable que les phases de référence des constituants présents¹

Concernant les énergies de formation des amas VO_2C et VO_2N , leurs énergies de formation évoluent similairement en fonction des configurations et les valeurs pour l'amas VO_2N sont légèrement plus faible que celles de l'amas VO_2C . Les énergies de liaison, E^l , des différents amas sont aussi négatives. Nous associons ces valeurs négatives au fait que les atomes O sont très stables au sein d'une lacune, comme nous avons pu le voir sur la figure 7.5 dans la section

1. Nous avons négligé l'énergie associée aux phonons et à l'entropie du système.

7.2.

Pour finir, les énergies de ségrégation des amas VO_2X ont été calculées suivant les 2 réactions de ségrégation : la première réaction (R1) correspond à la ségrégation de l'atome X sur l'amas VO_2 le plus stable étudié, tandis que la seconde (R2) correspond à la ségrégation d'un atome O sur l'amas VOX le plus stable que nous avons étudié. Commençons par l'énergie de ségrégation suivante la réaction R2. On constate que l'énergie de ségrégation pour l'ensemble des configurations des différents amas VO_2X est négative, sauf pour la configuration $C^1(VO_2X)$ pour l'amas VO_2C , et la configuration $C^8(VO_2X)$ pour l'amas VO_2N . Cela indique que d'un point de vue énergétique, l'existence d'un amas VO_2X est systématiquement plus favorable que celle d'un amas VOX dans sa configuration la plus favorable et d'un atome O isolé en site octaédrique. Pour ce qui est de l'énergie de ségrégation suivant la réaction R1, on trouve que certaines configurations ont une énergie négative pour les amas VO_2H et VO_2N . Il y a au total deux configurations pour l'amas VO_2H et trois pour l'amas VO_2N qui ont une énergie de ségrégation R1 négative, mais ces énergies sont petites. Ainsi, nous pouvons supposer qu'une partie non négligeable des amas VOX devraient être "consommés" par l'agrégation d'un autre atome de O, afin de former des amas VO_2X , alors qu'une infime partie des amas VO_2 contribueront à la formation des amas VO_2H et VO_2N .

Chapitre 9

Synthèse et discussion

CHAPITRE 9 – SYNTHÈSE
ET DISCUSSION –

Nous avons dans les chapitres précédents étudiés de nombreux amas contenant des intersticiels : nous avons considéré des amas unaires (de type X_n), binaires contenant soit que des intersticiels (XY), soit une lacune (VX_n) et quelques configurations ternaires (VXY). Ce nous a permis d'avoir un large échantillon de configurations. Nous allons maintenant essayer de faire une synthèse de ces résultats.

Concernant les paires XX et XY , nous avons vu que les paires contenant un atome H sont énergétiquement les plus faibles, suivi des paires contenant un atome O, puis d'un atome C et enfin N. Les énergies de formation des configurations sont d'autant plus élevées que le nombre d'atomes en sites octaédriques est faible. La gêne stérique permet en partie d'expliquer l'augmentation des différentes grandeurs énergétiques en fonction de la taille des atomes mais également l'augmentation de celles-ci lorsque la distance entre les 2 atomes constituant la paire sont proches l'un de l'autre. Cela concerne toutes les configurations où les 2 atomes sont en 1NN.

L'interaction avec les atomes de nickel entourant la paire intervient également dans le mécanisme de liaison de la paire. Les différents transferts de densité de charge montrent que dans le cas des paires H_2 , C_2 et N_2 , il y a peu de variation de densité électronique dans l'environnement local de ces atomes, en comparaison à la différence de densité de charge de la paire O_2 . De plus, les différences de densité de charge ont montré dans le cas de C_2 et N_2 , on observe une diminution de la charge dans la région de l'espace entre les 2 atomes. Nous remarquons que cette région dans laquelle à lieu la variation de charge est plus ou moins étendue, du moins en comparaison de la région d'influence de la paire O_2 . Ces observations sont caractéristiques d'un processus de répulsion au sein de la paire.

Ces différents mécanismes font que la majorité des configurations constituées de 2 sites octaédriques sont favorables pour les paires X_2 et XY . Les effets stériques empêchent néanmoins certaines paires C_2 , N_2 CN , OC et ON (principalement la configuration 1NN).

La stabilité de l'atome X au sein des différentes configurations de VX , contenant une lacune, dépend de la position de cet atome. Pour les atomes C et N, on obtient que les sites octaédriques, tétraédriques et M 1NN dans le voisinage de la lacune sont stables. Concernant les grandeurs énergétiques des amas VX , l'argument de la gêne stérique s'applique moins dans

ce cas. En effet, on rappelle que le classement des différents amas VX en fonction de leurs valeurs moyennes d'énergies de formation donne : VH ($\bar{E}^f = 1.519$ eV), VO ($\bar{E}^f = 1.554$ eV), VC ($\bar{E}^f = 2.450$ eV) et VN ($\bar{E}^f = 2.482$ eV). Par contre l'argument de la gêne stérique reste valable concernant la nature des sites occupés par l'atome X . L'énergie de formation d'un amas donné où X est sur un site tétraédrique est plus élevée que celle où X est sur un site octaédrique. L'ensemble des configurations pour les amas VC et VN ne sont pas stables : les sites tétraédriques et les sites M en dehors de la lacune pour l'amas VC ne sont pas stables. La présence de la lacune entraîne l'instabilité du carbone et de l'azote, modifiant la stabilité des atomes du système dont ceux de l'atome X. Enfin, notons que les amas VO sont des cas particuliers parmi les amas VX . Les énergies de liaison des amas VO sont toutes négatives pour les configurations V_1^oO , V_1^tO et V_2^oO avec une amplitude élevée pour les 2 configurations 1NN. Ce résultat s'explique par le fait que l'atome d'oxygène qui occupe un site o_v , minimise la gêne stérique, ce que donne un volume de ségrégation de la configuration, négatif.

Pour ce qui est du cas des amas X_n , nous avons identifié deux tendances distinctes associées respectivement aux amas H_n et O_n d'une part, et aux amas C_n et N_n d'autre part. Pour la première tendance, les énergies de formation de H_n et O_n ont une forme concave. Les énergies de liaison et de ségrégation sont alors négatives et décroissantes pour ces 2 amas. Cela se traduit par une stabilité thermodynamique des amas qui croît en fonction du nombre de constituants formant l'amas. Ce comportement est observé jusqu'à $n = 6$, mais on peut supposer qu'au-delà de ce nombre, cela devrait rester vrai. Cependant, il faut garder en mémoire que les énergies reportées pour ces amas ne sont que des énergies internes et que l'énergie associée aux phonons et les différentes contributions entropiques ne sont pas prises en compte, or cela pourrait modifier la stabilité de ces configurations. La seconde tendance associée aux amas C_n et N_n montre une croissance linéaire des énergies de formation et de liaison des amas les plus stables. En ce qui concerne C_n et N_n , en dehors de quelques rares configurations, les énergies de ségrégation sont négatives. La formation de ces 2 types amas n'est donc pas favorable d'un point de vue énergétique.

En étudiant les amas VX_n , nous avons vu qu'il y a également 2 tendances : VH_n et

VO_n d'un côté, VC_n et VN_n de l'autre. Pour le premier groupe, les énergies de formation décroissent de manière linéaire avec le nombre d'atomes formant l'amas. Un palier est constaté pour $n = 6$ et $n = 7$, lorsque l'atome supplémentaire est placé en sites 2NN de la lacune. De plus, dans le cas de l'amas VO_n , cette énergie devient négative à partir de $n = 3$, ce qui indique que l'amas VO_n est de plus en plus stable. Pour les amas VC_n et VN_n , les énergies de formation augmentent de manière linéaire avec n . L'amplitude de l'énergie de formation de VN_n est plus faible que celle de l'énergie de formation de l'amas N_n , ce qui n'est pas le cas avec les amas VC_n et C_n .

Tout comme pour les amas H_n et O_n , les énergies de ségrégation de VH_n et VO_n sont négatives et d'amplitude supérieures à l'énergie de ségrégation des premiers. La ségrégation est donc plus forte avec la présence d'une lacune au sein d'un amas X_n pour les amas VH_n , VO_n et dans une moindre mesure pour l'amas VN_n . Quant à l'amas VC_n , la présence de la lacune permet de ségrégner deux atomes C, mais au-delà, ce n'est plus le cas. Nous en déduisons alors que la répulsion entre les atomes C sur des sites 1NN l'emporte sur l'effet stabilisant de la lacune.

De l'étude des amas V_2X , on observe que la formation d'amas V_2O est différente de celles des autres amas V_2H , V_2C et V_2N . Pour expliquer le fait que les V_2O sont plus stables, on peut s'appuyer sur les observations faites concernant les paires VX et notamment la différence de densité de charge de formation où on a vu qu'il y a une forte concentration de charge entre l'atome O et la lacune et une déplétion dans le cas des atomes H, C et N. La plupart ces configurations sont favorables d'un point de vue énergétique. Les énergies de ségrégation de ces amas ont été calculées à partir de deux réactions de ségrégation différentes R1 et R2.

La ségrégation suivant l'équilibre $V_2 + X \rightarrow V_2X$ est énergétiquement plus favorable que le processus conduisant à la ségrégation de la seconde lacune sur les amas VX . Mise à part le cas de l'amas V_2O , les amplitudes des énergies de ségrégation sont plus petites que dans le cas des amas VX . On peut penser que la ségrégation d'une troisième lacune, formant ainsi un amas V_3X , doit posséder une énergie de ségrégation positive ou que l'amplitude de celle-ci soit plus faible.

Les énergies de ségrégation des amas VOX définies suivant les 2 équilibres nous permet de faire plusieurs observations. La première est que la ségrégation suivant R1 est défavorable ainsi que suivant l'équilibre R2. La seconde est que l'énergie de ségrégation dépend fortement de la position des atomes O et X vis-à-vis de la lacune et vis-à-vis de l'un de l'autre. La liaison d'un atome en insertion avec une lacune est très favorable quand l'atome C ou N sont en site octaédrique 2NN ou 3NN avec O. Le cas de l'atome H est en règle général différent, de part sa taille et sa tendance à faiblement interagir avec les autres défauts, mais dans le cas des amas VOX , nous remarquons qu'il se comporte de manière similaire à C et N.

Pour les amas O_2X , 6 configurations ont été explorées. Les tendances d'énergies de formation des différents type d'amas s'expliquent à partir du nombre de liaisons $O - X$ 1NN présents dans l'amas : plus le nombre est faible et plus l'énergie de formation l'est également. Les énergies de ségrégations ont montré que la majorité des configurations sont stables et énergétiquement favorables vis-à-vis d'une paire OX et d'un atome O en insertion. Par contre si l'on considère l'énergie de ségrégation par rapport à l'équilibre R1 ($O_2 + X \rightarrow O_2X$) seulement deux configurations sont énergétiquement favorables.

Les tendances des énergies de ségrégation s'expliquent également sur la base du nombre de liaisons $O - X$ 1NN. À partir des énergies de ségrégation, on peut supposer que les paires OX seront principalement privilégiées mais pas dans le cas des amas O_2 , dans l'équilibre associé à la formation des amas O_2X . La formation des amas O_2X devrait conduire à une diminution de la concentration des paires OX . En ce qui concerne les amplitudes des énergies de ségrégation suivant l'équilibre R2, nous pouvons déduire qu'une partie des amas OX sera consommée mais pas la majorité. Nous vérifierons ces hypothèses dans le chapitre suivant.

Pour les amas VO_2X , nous avons constaté, que parmi les 10 configurations explorées (sélectionnées sur la base de leurs compacités) seulement 2 et 3 configurations respectivement pour l'amas VO_2H et l'amas VO_2N ont une énergie de ségrégation négative suivant l'équilibre R1 et donc énergétiquement favorables. Concernant l'équilibre R2, la quasi-totalité des configurations VO_2X sont énergétiquement favorables. Sur la base des énergies de ségrégation nous faisons donc l'hypothèse qu'une petite fraction des amas VO_2 et une fraction plus

importante des amas VOX seront consommées pour former des amas VO_2X .

Nous avons également cherché à savoir si un atome H, C ou N pouvait être stabilisé en site de substitution par la présence de deux atomes O. Il apparaît qu'il existe qu'un seul cas et cela est pour l'amas VO_2H qui possède de surcroît une énergie de formation négative.

Pour finir, on a obtenu que la quasi-totalité des amas d'oxygène sont favorisés, ainsi que ceux d'hydrogène aussi mais lorsque l'on a du carbone et/ou de l'azote dans l'amas celui est souvent moins stable qu'en position interstitielle isolée. À partir de ces résultats DFT et de cette analyse, nous allons pouvoir introduire les effets de températures à l'aide de modèles statistiques.

Chapitre 10

Calculs des concentrations : approche LTE

Sommaire

10.1 Modèle thermodynamique : LTE	252
10.1.1 Le modèle	252
10.1.2 Multiplicité géométrique	254
10.2 Cas des binaires	256
10.2.1 Cas du système binaire $Ni - H$	258
10.2.2 Cas du système binaire $Ni - C$	268
10.2.3 Cas du système binaire $Ni - N$	276
10.2.4 Cas du système binaire $Ni - O$	285
10.3 Discussion	293
10.4 Cas des ternaires	298
10.4.1 Cas du système ternaire $Ni - O - H$	298
10.4.2 Cas du système ternaire $Ni - O - C$	301
10.4.3 Cas du système ternaire $Ni - O - N$	302
10.4.4 Discussion	304
10.5 Conclusion	304

CHAPITRE 10 – CALCULS
DES CONCENTRATIONS :
APPROCHE LTE –

Dans le chapitre précédent nous avons présenté une étude détaillée des différents types d'amas en essayant d'en omettre le moins possible. Nous avons montré que la présence de plusieurs espèces chimiques en solution au sein de la matrice métallique pouvait entraîner l'existence ou non d'interaction entre ces différentes espèces. Nous pouvons maintenant étudier l'effet de la température sur la stabilité relative de ces différents amas.

Notre étude est organisée en trois parties. Nous allons tout d'abord présenter le cadre de notre approche. Puis nous présenterons l'étude des systèmes binaires $Ni - X$ où uniquement un élément X en insertion est considéré, et en supposant que nous sommes dans un système infiniment dilué. Enfin, nous abordons les différents systèmes ternaires $Ni - O - Y$.

10.1 Modèle thermodynamique : LTE

10.1.1 Le modèle

Le modèle thermodynamique dénommé *LTE* (pour *Low Thermal Expansion*) se base sur le développement à basse température de l'énergie libre du système. Dans l'ensemble thermodynamique grand-canonical, l'énergie libre \mathcal{F} est fonction de la fonction de partition (conférez l'équation 2.83) : La fonction de partition du système dans l'ensemble grand-canonical qui a pour définition :

$$(10.1) \quad \mathcal{Q} = \sum_{i \in \mathbb{E}} \exp \left(-\frac{E_i - \sum_{\alpha} n_{\alpha}(i) \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right)$$

est la somme sur l'ensemble des configurations i ayant comme énergie E_i . Cette configuration contient $n_{\alpha}(i)$ atomes α , en ayant comme potentiel chimique de référence μ_{α} .

La philosophie du *LTE* est d'effectuer un développement limité de l'énergie libre à partir d'un état de référence labellisé 0.

Nous factorisons donc l'expression par l'énergie de référence $\mathcal{F}_0 = E_0 - \sum_{\alpha} n_{\alpha}(0) \cdot \mu_{\alpha}$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= -k_B \cdot T \cdot \ln \left(\exp \left(\frac{E_0 - \sum_{\alpha} n_{\alpha}(0) \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right) \cdot \sum_{i \in \mathbb{E}} \exp \left(-\frac{(E_i - E_0) - \sum_{\alpha} (n_{\alpha}(i) - n_{\alpha}(0)) \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right) \right) \\ \mathcal{F} &= \left(E_0 - \sum_{\alpha} n_{\alpha}(0) \cdot \mu_{\alpha} \right) - k_B \cdot T \cdot \ln \left(1 + \sum_{i \in \mathbb{E} - \{0\}} \exp \left(-\frac{\Delta E_i - \sum_{\alpha} \Delta n_{\alpha} \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right) \right) \end{aligned}$$

$$(10.2) \quad \mathcal{F} = \mathcal{F}_0 - k_B \cdot T \cdot \sum_{i \in \mathbb{E} - \{0\}}^{C_{max}} G_i \exp \left(-\frac{\Delta E_i - \sum_{\alpha} \Delta n_{\alpha} \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right)$$

avec C_{max} la configuration possédant l'énergie $E_{C_{max}}$, qui est l'énergie la plus élevée considérée (au-delà, les configurations sont ignorées car la différence d'énergie avec l'état de référence est trop importante et l'exponentielle est alors supposée négligeable).

La concentration d'un élément α est égale à l'opposée de la dérivée de l'énergie libre du système en fonction du potentiel chimique de cette espèce :

$$(10.3) \quad [\alpha] = -\frac{1}{N_s} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_{\alpha}}$$

$$(10.4) \quad [\alpha] = \frac{n_{\alpha}(0)}{N_s} + \sum_{i \in \mathbb{E} - \{0\}}^{C_{max}} g_i \cdot \exp \left(-\frac{\Delta E_i - \sum_{\alpha} \Delta n_{\alpha}(i) \cdot \mu_{\alpha}}{k_B \cdot T} \right)$$

avec N_s le nombre de sites substitutionnels du système et $\mathcal{G}_i = G_i / N_s$ la multiplicité géométrique du défaut considéré. En prenant le métal comme état de référence, il vient alors que $n_{\alpha}(0) = 0$ et $\Delta E_i = -E_i^{bt}$ (avec E_i^{bt} est l'énergie de liaison de la configuration), d'où :

$$(10.5) \quad [V] = \sum_i n_i \cdot \mathcal{G}_i \cdot \exp \left(\frac{E_i^{bt} + n_i \cdot \mu_{VNi} + m_i^X \cdot \mu_X}{k_B \cdot T} \right)$$

$$(10.6) \quad [X] = \sum_i m_i^X \cdot \mathcal{G}_i \cdot \exp \left(\frac{E_i^{bt} + n_i \cdot \mu_{VNi} + m_i^X \cdot \mu_X}{k_B \cdot T} \right)$$

où $\mu_{VNi} = -\mathcal{F}^f(V)$ est l'opposé de l'énergie de formation d'une mono-lacune dans le nickel, n_i et m_i^X est le nombre de lacunes et d'atomes de l'espèce X au sein de la configuration i du système.

Le système possède alors 4 inconnues : les concentrations nominales des espèces $[V]$ et $[X]$, le potentiel chimique μ_X de l'espèce considérée et l'énergie de formation $\mathcal{F}^f(V)$ (et donc le potentiel chimique de la lacune). Deux de ses inconnues peuvent être fixées en fonction de l'ensemble thermodynamique dans lequel nous souhaitons travailler. En fixant les concentrations nominales $[V]$ et $[X]$ (traitement dans l'ensemble canonique) il nous faut alors résoudre un système d'équations non linéaires couplées qui peut être transformé en système d'équations polynomiales couplées en effectuant un changement de variable. Si nous décidons de fixer les potentiels chimiques, plus précisément le potentiel chimique de l'élément X et l'énergie de formation de la lacune, l'application est directe, il suffit de calculer les concentrations.

La possibilité de traiter une espèce dans l'ensemble canonique ou grand canonique est physiquement pertinent dans les 2 cas. En effet, le traitement dans l'ensemble canonique implique que la concentration de l'élément est imposée par les conditions physiques extérieurs au système, en fixant par exemple la pression partielle de l'espèce ou par implantation par exemple, tandis que celle des lacunes peut être imposée par le bombardement par faisceaux d'ions.

Pour ce qui est du traitement en grand canonique où les potentiels chimiques μ_V et μ_X sont fixés, cela correspond à la situation où le potentiel chimique de la lacune μ_V est fixé via des puits tels que les joints de grain, les interfaces et les dislocations par exemple, et où le potentiel de l'élément μ_X est fixé grâce à l'existence d'un équilibre thermodynamique avec une seconde phase dans laquelle l'élément est également présent.

Dans la première approche, le potentiel chimique évolue de manière à ce que les concentrations totales $[X]$ et $[V]$ restent aux valeurs fixées alors que dans la seconde approche, ce sont les concentrations qui évoluent de manière à garder constant les valeurs des potentiels chimiques. Il est tout à fait possible de traiter les 2 espèces dans des ensembles thermodynamiques différents permettant un plus large champ d'étude des amas.

10.1.2 Multiplicité géométrique

Concernant la multiplicité géométrique d'un amas, il existe plusieurs manières de déterminer celle-ci pour une configuration. L'une d'elle consiste à déterminer de manière itérative les facteurs de multiplicité : la détermination du facteur de multiplicité $g(\mathcal{A}_n)$ nécessite au préalable la connaissance du facteur de multiplicité d'un des amas \mathcal{A}_{n-1} conduisant à la formation de l'amas \mathcal{A}_n par simple ajout d'un constituant. Cette approche a été utilisée dans la thèse de Schuler T. [177] et qui lui a permis de déterminer les facteurs de multiplicité au sein du fer cc.

La méthode, que nous avons utilisée, détermine dans un premier temps le nombre de constructions possibles de la configuration considérée en appliquant à la configuration fournie les opérations de symétrie du cristal. Cette opération permet d'explorer les sites interstitiels autour de l'origine choisie. La multiplicité s'obtient alors en éliminant les configurations dou-

blons générées. Cette étape revient à prendre en compte la symétrie interne de la configuration. Nous avons implémenté cet algorithme dans un code *Python*, algorithme détaillé en annexe B.1.

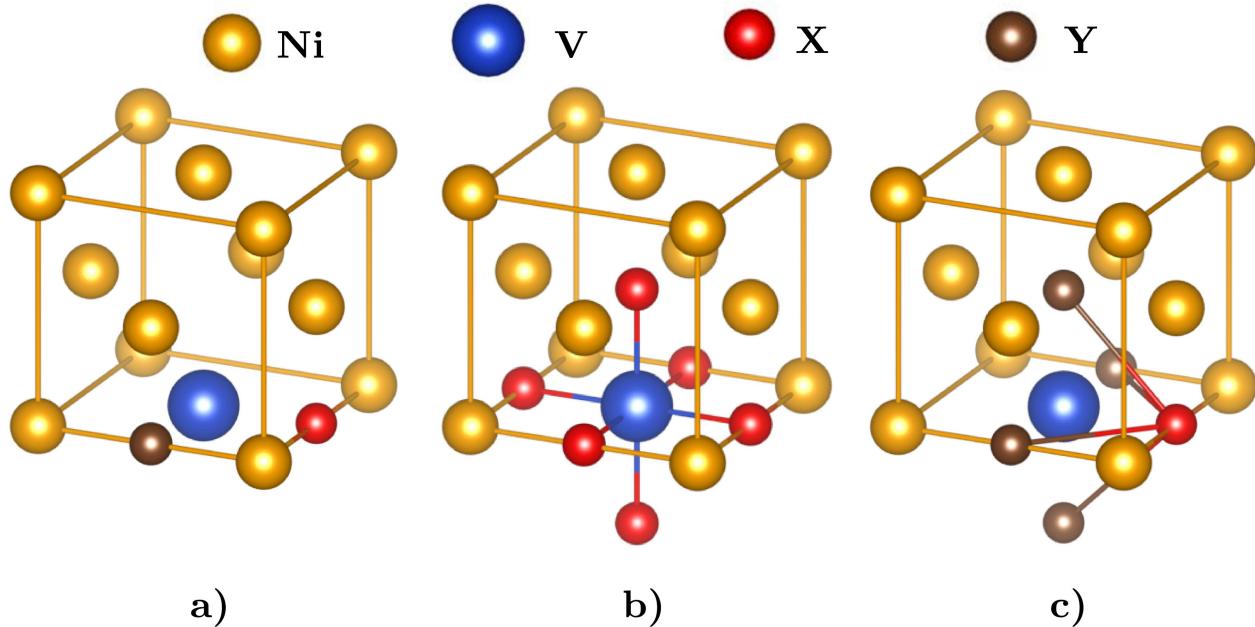


FIGURE 10.1 – **a)** Représentation schématique de la configuration $V_{11}^{oo}X_1^oY$ de la famille d'amas VXY . **b)** Représentation des 6 sites octaédriques $1NN$ (sphères rouges) de la lacune (sphère bleue). **c)** Représentation des 4 sites octaédriques $1NN$ (sphères marrons) de la lacune étant en même temps $1NN$ de X

Prenons comme exemple un amas de la famille VXY ayant comme configuration $V_{11}^{oo}X_1^oY$ (figure 10.1a)). Six sites octaédriques peuvent accueillir l'atome X , une fois l'atome X placé, il y a 4 sites octaédriques permettant de former la configuration $V_{11}^{oo}X_1^oY$, il existe donc 24 façons de "construire" la configuration. La configuration ne possède aucune symétrie interne, il n'y a donc aucun doublon dans ces 24 manières d'obtenir la configuration, ce qui signifie que le facteur de multiplicité de cette configuration est de 24, ce qui correspond à une entropie de configuration de $S^{conf} = 0.2738 \text{ meV/K}$. Si nous considérons la même configuration pour la famille d'amas VX_2 , alors il existe une symétrie plane interne au sein de la configuration du fait de l'indiscernabilité des 2 constituants X , le facteur de multiplicité de la configuration

vaut alors 12 et l'entropie de configuration associée est de 0.2141 meV/K.

10.2 Cas des binaires

Nous allons maintenant aborder successivement les 4 systèmes binaires $Ni - H$, $Ni - C$, $Ni - N$ et $Ni - O$. Pour chaque cas, nous allons évaluer l'impact des interactions entre la lacune et les différentes espèces en insertion et déterminer l'évolution de la population des différents amas. Comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, les différents éléments du système peuvent être étudiés soit dans l'ensemble canonique, soit dans l'ensemble grand canonique. Nous devons donc choisir dans quels ensembles thermodynamiques nous allons traiter chacune des espèces.

Ce choix dépend des situations physiques dans lesquelles nous souhaitons étudier la population des amas. Nous avons décidé de traiter les lacunes uniquement dans l'ensemble grand canonique en supposant que le potentiel chimique de la lacune μ_V est fixé et est égal à l'énergie de formation, $E^f(V) = 1.45$ eV. En ce qui concerne les différents éléments, nous allons les traiter successivement dans les deux ensembles afin de décrire la population dans deux situations physiques différentes.

Dans un premier temps, nous allons traiter les différents éléments chimiques dans l'ensemble grand canonique pour lequel les potentiels chimiques des atomes au sein des phases de référence sont fixés. Le traitement grand canonique, nous permettra d'étudier la concentration des différents amas en fonction de la température et des potentiels chimiques.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, il nous faut utiliser les énergies de liaison des amas, les mêmes énergies qui ont été présentées dans le chapitre précédent III. Or les énergies ont été déterminées pour des valeurs spécifiques des différents potentiels chimiques des éléments H, C, N et O correspondants à l'énergie d'un atome dans la phase de référence (ici la molécule diatomique X_2 pour X=H, N et O, et le diamant dans le cas du carbone). Nous avons alors montré que certains amas possédaient des énergies de liaison négatives, indiquant que la formation de ces amas V_nX_m est plus favorable que les constituants isolés. Ces valeurs d'énergie de liaison ont été calculées en utilisant les valeurs des potentiels chimiques calculées en DFT,

à une température de 0 K.

Or, comme nous l'avons déjà vu dans la partie II, le potentiel chimique d'un élément est fonction de la température : en prenant en compte les degrés de liberté de translation, de rotation, de vibration et électronique on peut obtenir cette dépendance en température¹, voir l'annexe A.1. En outre, ce même potentiel chimique dépend de la pression partielle de l'élément au sein de l'atmosphère le contenant (dans le cas où la phase de référence est la molécule diatomique). Alors que nous sommes en mesure de calculer ces variations, les valeurs des potentiels chimiques des différentes espèces ne sont néanmoins pas toutes en accord avec les valeurs expérimentales, et en particulier dans le cas de l'oxygène, comme cela a été expliqué par Wang [142]. Ainsi, nous avons trouvé dans le cas des amas contenant de l'oxygène, que les énergies de formation des amas ayant trois atomes de O ou plus ont des énergies négatives de formation et de liaison.

Une énergie de liaison d'un défaut, nulle ou négative, est supposée conduire à une saturation du système par ce défaut, ce que l'on peut traduire par une transformation de phase. Dans le cas de l'oxygène, nous pourrions alors nous attendre à la formation d'une phase d'oxyde de structure cristalline de type NaCl avec la présence de lacunes cationique ayant servi à l'initiation de la précipitation de l'oxyde.

Cette situation où l'énergie de liaison d'un défaut est nulle ou négative n'est en théorie pas traitable par le modèle *LTE*. En effet, l'utilisation du modèle *LTE* nécessite de tronquer la fonction de partition du système. Pour pouvoir tronquer la fonction de partition, il est nécessaire de déterminer l'état de référence du système pour pouvoir considérer un ensemble d'états excités, *i.e.*, de considérer un certain nombre de défauts dont les énergies sont supérieures à l'état de référence (états excités). Nous ne pouvons alors pas traiter le cas du système binaire *Ni – O* en théorie en utilisant directement les valeurs d'énergie des différents défauts car les énergies des amas VO_n en fonction du nombre d'atomes de O entraîneraient une divergence. Il n'est alors pas possible de définir un état de référence et donc d'approximer

1. En réalité, la dépendance en température des potentiels chimiques constitue qu'une partie de la dépendance en température des énergies de liaison des défauts. L'autre partie vient de la différence des termes vibrationnelles des énergies intervenant dans l'équation de l'énergie de liaison, qui ne sont pas pris en compte.

la fonction de partition. En décidant de faire varier la valeur du potentiel de référence, nous pouvons modifier les énergies des configurations, et déterminer un intervalle de valeurs pour lequel les énergies des amas deviennent positives. Une fois cet intervalle fixé, le modèle *LTE* pourra être appliqué afin d'étudier la population des amas en fonction de la température en traitant l'oxygène dans l'ensemble grand canonique. Le traitement canonique d'un élément permettra d'étudier la population des amas lorsque la concentration de l'élément est choisie fixe. La gamme de concentration pour chaque élément sera ainsi choisie du même ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement pour chaque élément (typiquement entre 1ppb et 1000 ppm atomique).

10.2.1 Cas du système binaire $Ni - H$

Nous commençons par étudier la distribution des amas contenant uniquement des atomes H au sein du nickel.

a) Traitement grand canonique de l'hydrogène

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le traitement de l'hydrogène dans l'ensemble grand-canonique se fait en fixant la valeur du potentiel chimique de référence de H. Afin de rester dans la limite des systèmes dilués, les évolutions à 0 K des énergies de formation des amas H_n et VH_n ont été représentées sur la figure 10.2. Ceci nous permet d'avoir une première idée du domaine des valeurs de potentiel chimique possible.

À l'exception des énergies de formation de la lacune et de la bi-lacune, les énergies de formation des amas décroissent linéairement en fonction de $\mu_{at}(H_2)$. Ainsi lorsque le potentiel chimique de H augmente, le coût énergétique de la formation des différents amas contenant de l'hydrogène diminue. Pour des valeurs de $\mu_{at}(H_2)$ inférieures à -3.55 eV, l'énergie de formation d'une lacune est plus faible que les différentes énergies de formation des amas contenant au moins une lacune. Au-delà de cette valeur de potentiel chimique, l'amas VH_6 possède une énergie de formation inférieure à celle de la lacune. Puis à partir de -3.41 eV, l'amas VH_7 possède l'énergie de formation la plus faible parmi les amas contenant une lacune ou plus. Concernant les amas n'ayant aucune lacune, l'hydrogène isolé est le défaut ayant la plus faible

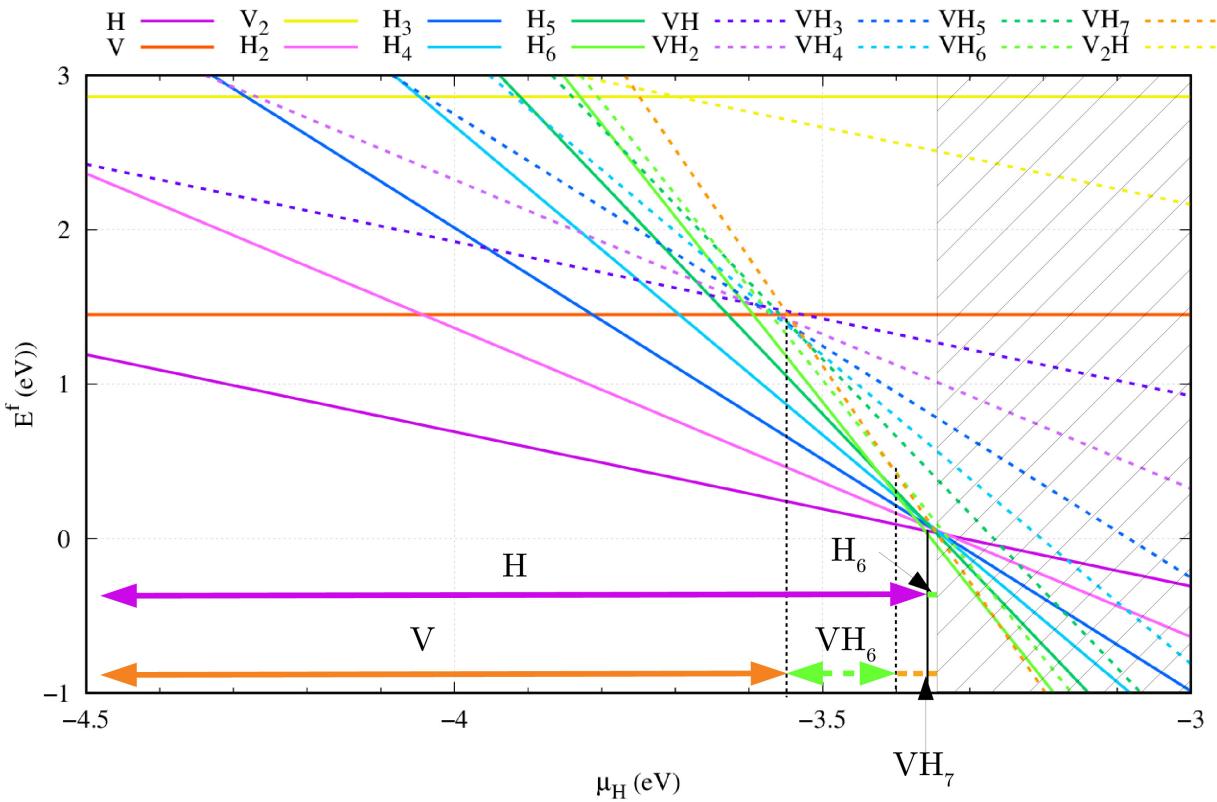


FIGURE 10.2 – Évolution de l'énergie de formation des défauts H_n et VH_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(H_2)$.

énergie de formation jusqu'à $\mu_{at}(H_2) = -3.36$ eV. À des valeurs plus grandes du potentiel, H_6 devient le défaut ayant l'énergie de formation la plus faible au sein des amas contenant des atomes H. Pour $\mu_{at}(H_2) = -3.35$ eV, l'énergie de formation de l'amas H_6 devient nulle et correspondant alors à la valeur du potentiel où devrait apparaître une sursaturation d'amas H_6 , conduisant à un changement de phase.

L'intervalle de valeurs du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(H_2)$ pour lequel le système cfc du nickel est stable et qui devrait contenir des défauts H_n , VH_n et V_2H est donc $]-\infty; 3.35[$ eV. La moitié de la valeur d'énergie associée à une molécule H_2 calculée par DFT ($\simeq -3.38$ eV) se situe dans cet intervalle et les défauts H_n et VH_n ayant les plus faibles énergies de formation sont respectivement l'atome H isolé et l'amas VH_7 .

Cet intervalle de valeur est susceptible de changer en raison de l'évolution de la concentration totale de H dissout en fonction de la température. Ainsi pour une valeur de potentiel donnée, la concentration totale d'élément dissout varie en fonction de T comme rapportée sur la figure 10.3 pour 3 valeurs de potentiel $\mu_{at}(H_2)$: -4.88, -4.20 et -3.52 eV.

Les résultats présentés ici ont été obtenus en supposant que les énergies de formation des différents défauts étaient constantes, calculés à 0 K.²

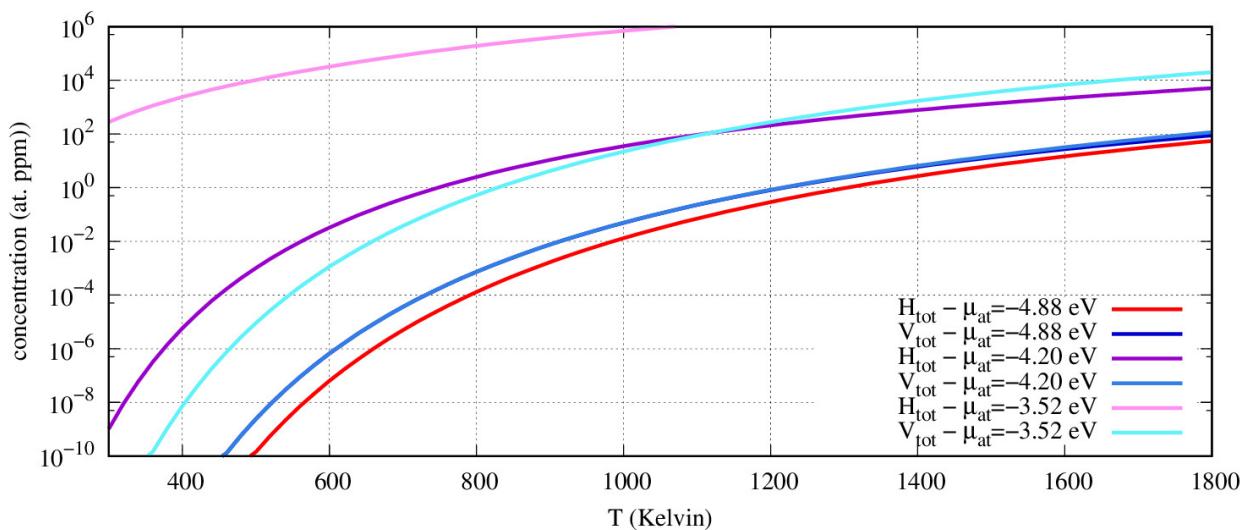


FIGURE 10.3 – Évolution des concentrations totales d'hydrogène et de lacunes en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(H_2)$: -4.88, -4.20 et -3.52 eV.

Nous remarquons que la concentration totale d'hydrogène augmente avec la température et le potentiel chimique. Pour une valeur de -4.88 eV, la concentration totale de H est de l'ordre de 1 ppm atomique à 1800 K, alors qu'elle est de l'ordre de 10^3 ppm atomique pour -4.20 eV. En ce qui concerne la concentration totale de H pour -3.52 eV, elle atteint environ 10^3 ppm atomique à 400 K et 10^6 ppm aux alentours de 1000 K. Ainsi, à partir de 400 K, pour une valeur de -3.52 eV, le système devient de plus en plus concentré et la condition du système dilué est de moins en moins respectée. On peut donc supposer que cette dernière valeur de potentiel chimique ne satisfait plus l'hypothèse des milieux dilués. La valeur de

2. Le calcul des énergies de formation des différents défauts en fonction de T nécessiterait, entre autre, de déterminer les énergies libres de vibration pour tous les défauts, ce qui représente un coût numérique excessif.

$\mu_{at}(H_2)$ calculée à 0 Kelvin ne peut donc pas être utilisée car elle conduit à une concentration totale de H ne satisfaisant pas la condition des milieux dilués.

Pour les valeurs de -4.88 et -4.20 eV, les concentrations totales de lacunes sont sensiblement identiques sur toute la gamme de température. Ainsi, pour $\mu_{at}(H_2) = -4.20$ eV, la quantité totale de lacunes devient légèrement supérieure à la concentration de lacunes obtenue avec $\mu_{at}(H_2) = -4.88$ eV.

Nous étudions maintenant la distribution des amas en fonction de la concentration totale d'hydrogène présent au sein du nickel et cela pour 3 températures : 300, 600 et 1200 Kelvin, voir les figures 10.4, 10.5 et 10.6. Nous nous sommes intéressés à la gamme de concentrations comprises entre 10^{-3} et 10^3 ppm atomique, ce qui couvre la gamme de concentrations en H qui est observée au sein du nickel [96, 99, 87, 100, 89]. Pour ces 3 températures, nous avons également représenté sur les figures 10.4, 10.5 et 10.6 la fraction de lacunes et d'atomes H au sein des différents amas.

Tout d'abord, nous constatons que la fraction d'hydrogène reste inchangée sur l'intervalle de concentration considérée, quelle que soit la température. La majeure partie de l'hydrogène est sous forme isolée et ce n'est qu'à partir d'une concentration totale de H de 10^3 ppm atomique, que l'on observe qu'environ 5% des atomes H sont au sein des paires H_2 . En ce qui concerne la fraction de lacunes des différents défauts, nous constatons que celle-ci varie à la fois en fonction de la concentration totale d'hydrogène et en fonction de la température. À $T = 300$ K, la fraction de lacunes au sein des amas VH_n augmente avec la concentration d'hydrogène totale. On en déduit que plus la concentration totale de H augmente, plus la fractions de lacunes au sein des amas VH_n contenant un plus grand nombre de H est importante. En effet, pour $[H_{tot}] = 10$ ppm atomique, environ 30% des lacunes sont isolées, 40% sont au sein des amas VH , 30% sont au sein des amas VH_2 et environ quelques pourcents des lacunes sont dans des VH_3 . Les fractions en lacunes dans les autres amas VH_n ($n \geq 4$) et l'amas V_2H sont, quant-à elles, négligeables. La présence d'hydrogène conduit donc à la formation d'amas VH_n à basse température.

Lorsque la température est égale à 600 K (figure 10.5) la fraction de lacunes au sein des différents amas change. La fraction de lacunes d'origine thermique est majoritaire jusqu'à des

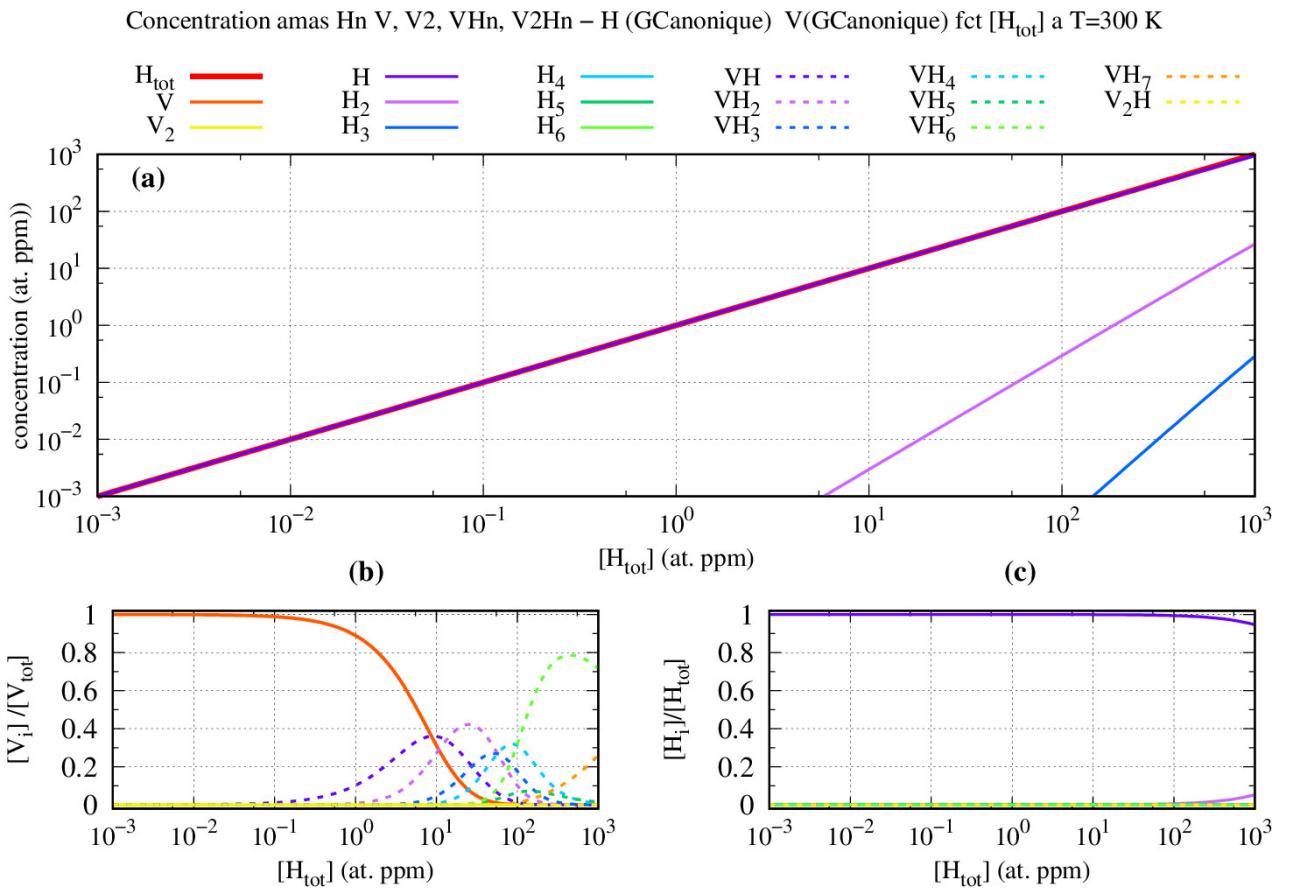


FIGURE 10.4 – **(a)** Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 300$ Kelvin. **(b)** Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et **(c)** répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H.

concentrations totales de H de l'ordre de 10 ppm atomique. À partir de cette concentration totale en hydrogène, la fraction de lacunes d'origine thermique diminue au profit de la fraction de lacunes au sein des amas VH . Plus particulièrement, à 10^3 ppm atomique, la fraction de lacunes thermiques est de 40%. La fraction de lacunes au sein des amas VH est d'environ 50% et celle au sein des amas VH_2 est d'environ 10%. On a donc toujours formation de défauts par ajout d'hydrogène.

À plus haute température, 1200 K, voir figure 10.6, la fraction de lacunes de l'amas VH

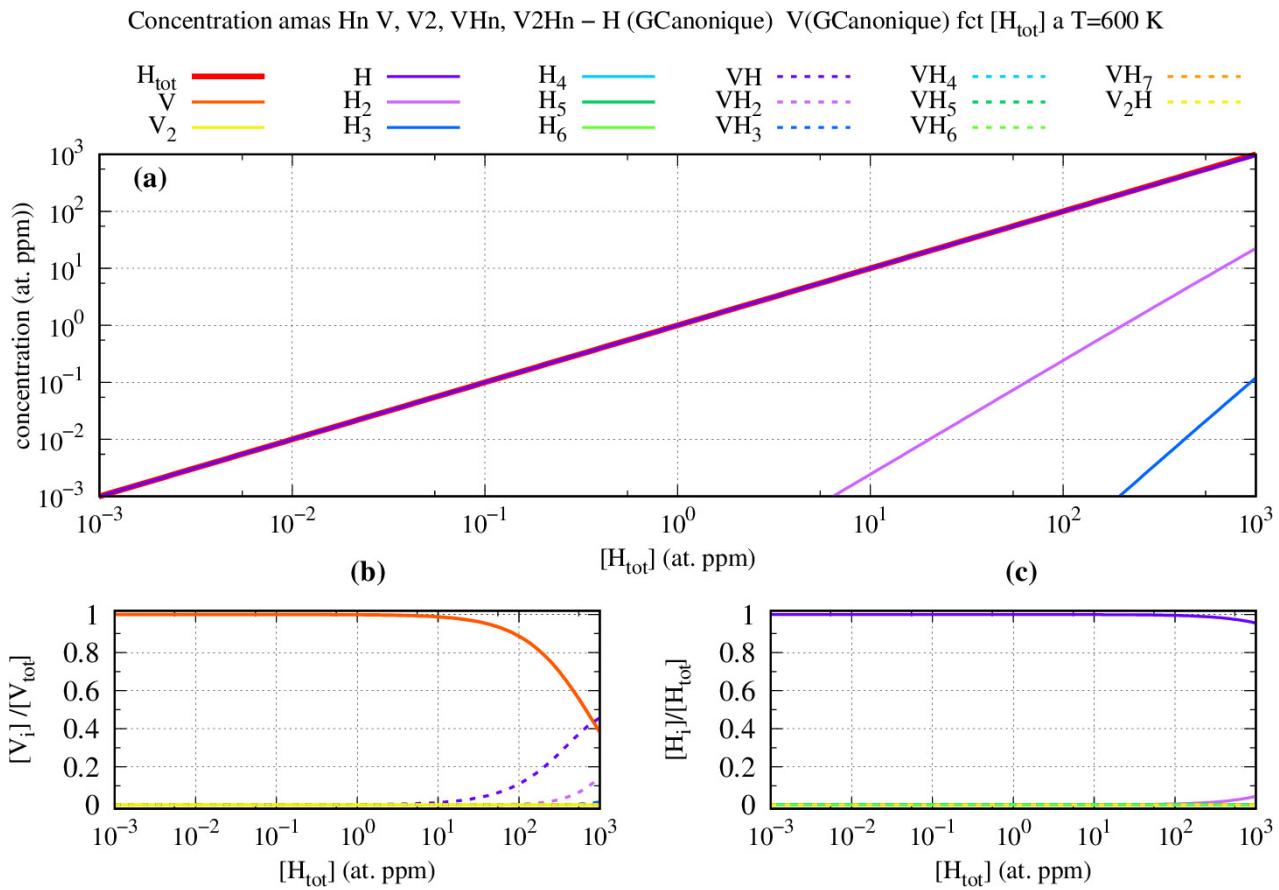


FIGURE 10.5 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 600$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et (c) répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H.

diminue encore pour atteindre environ 10% lorsque la concentration totale de H est de 10³ ppm atomique. La température tend à réduire fortement la formation de ces amas. Pour des températures plus élevées encore, les fractions de lacunes des amas VH_n et V_2H deviennent alors négligeables, de sorte que la population totale de lacunes peut être considérée comme étant constituée exclusivement de lacunes thermiques. L'hydrogène est alors seulement dans les sites interstitiels.

Concentration amas Hn V, V2, VHn, V2Hn – H (GCanonique) V(GCanonique) fct [H_{tot}] a T=1200 K

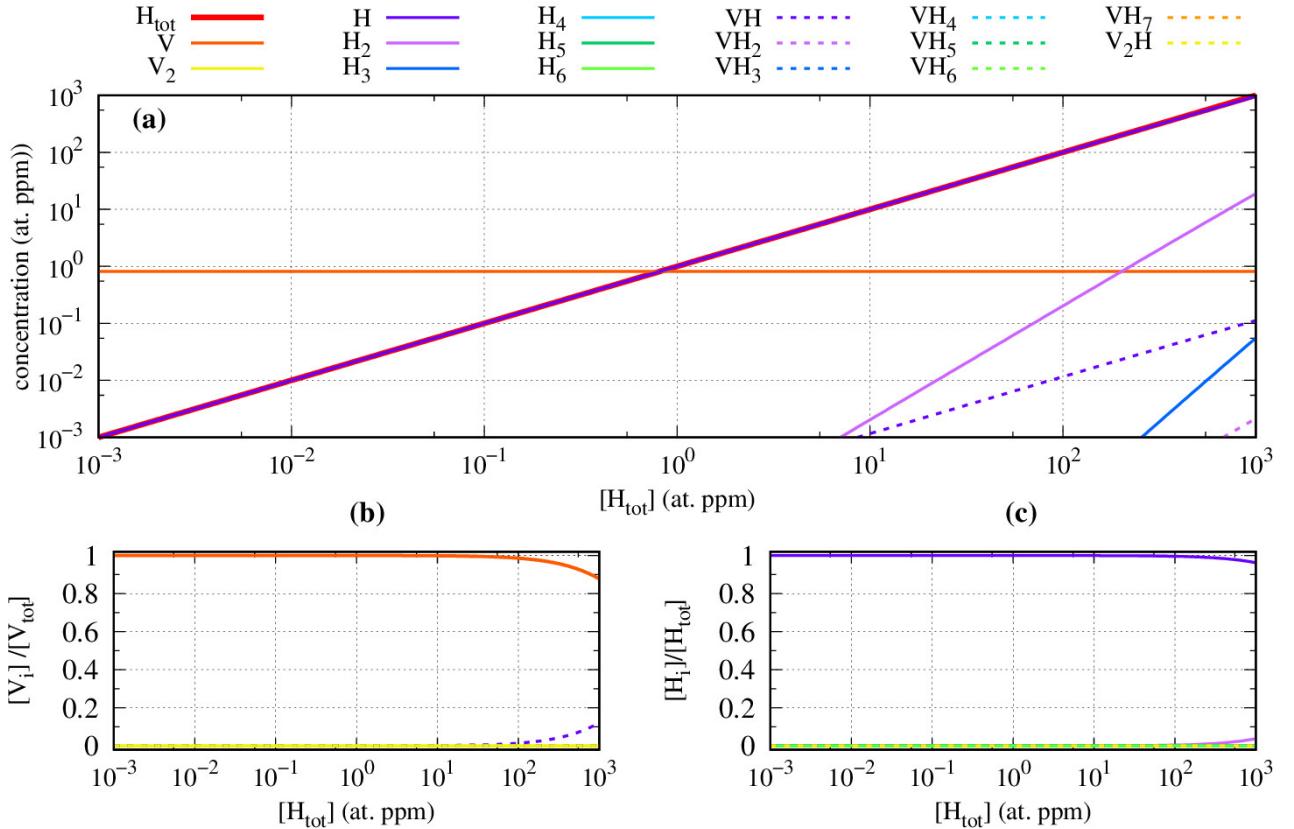


FIGURE 10.6 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 1200$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et (c) répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H.

b) Traitement canonique de l'hydrogène

Dans cette section, nous allons nous intéresser à l'évolution de la population des amas en fonction de la température pour une concentration totale fixée d'hydrogène. On peut imaginer que cette configuration est réalisée localement dans les matériaux. Nous avons considéré 3 concentrations : 1, 100 et 1000 ppm atomique. Les résultats ont été représentés respectivement sur les figures 10.7, 10.8 et 10.9.

Nous constatons que les concentrations des différents amas H_n diminuent légèrement en

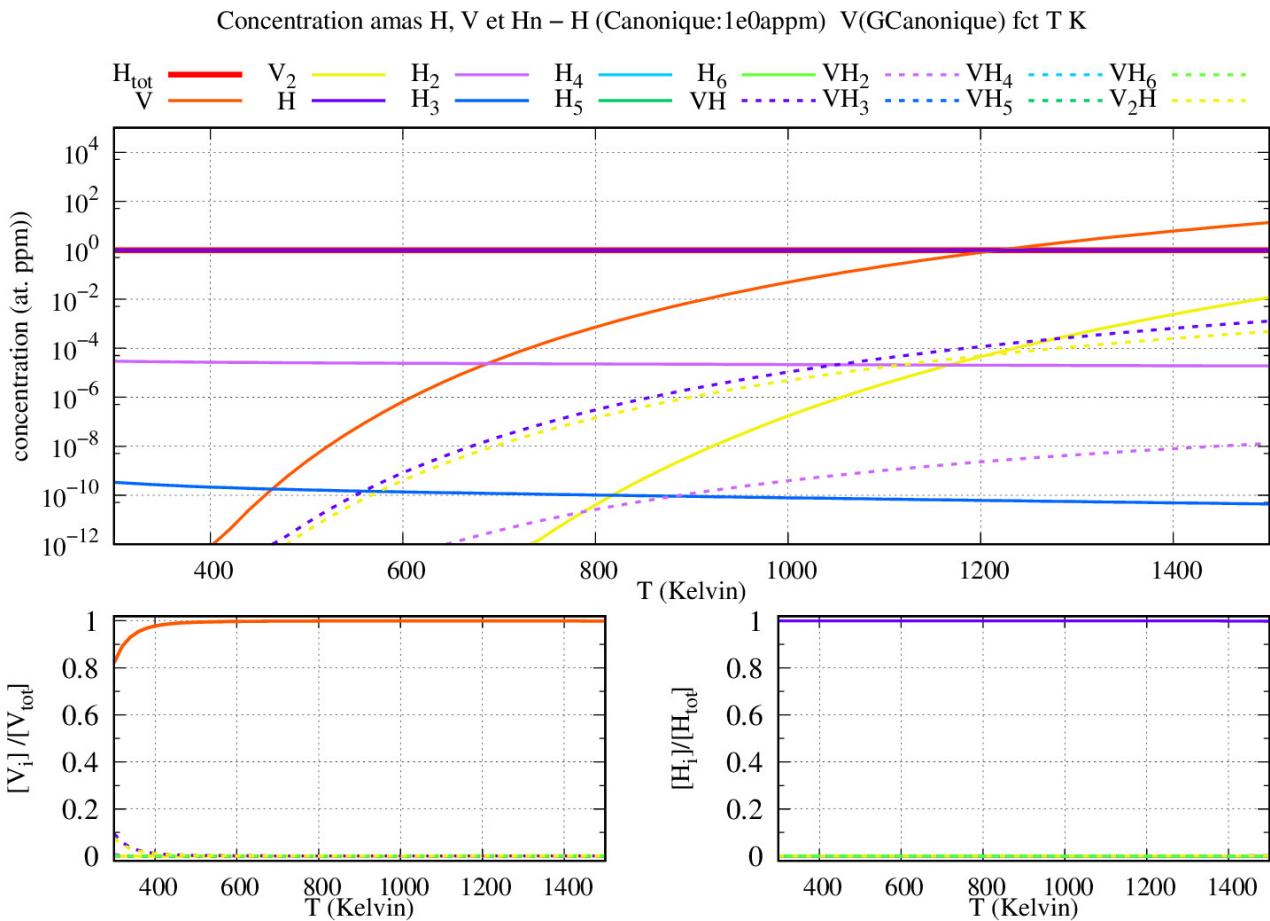


FIGURE 10.7 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l’hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d’hydrogène fixée à 1 at ppm.

fonction de la température. Cette tendance est plus prononcée pour les défauts contenant le plus d’atomes H. Au contraire, pour les amas VH_n , leurs concentrations augmentent avec la température, tout comme les concentrations de lacunes isolées et de bi-lacunes. Ces concentrations de lacunes thermiques et de bi-lacunes sont indépendantes de la quantité d’hydrogène présent au sein du système et restent donc inchangées en fonction de la concentration totale $[H_{tot}]$. Les fractions de lacunes ainsi que les fractions en hydrogène des différents amas sont également représentées sur les graphiques (b) et (c) des figures 10.7, 10.8 et 10.9.

À partir des fractions d’hydrogène des différents amas, on observe que l’atome H isolé est

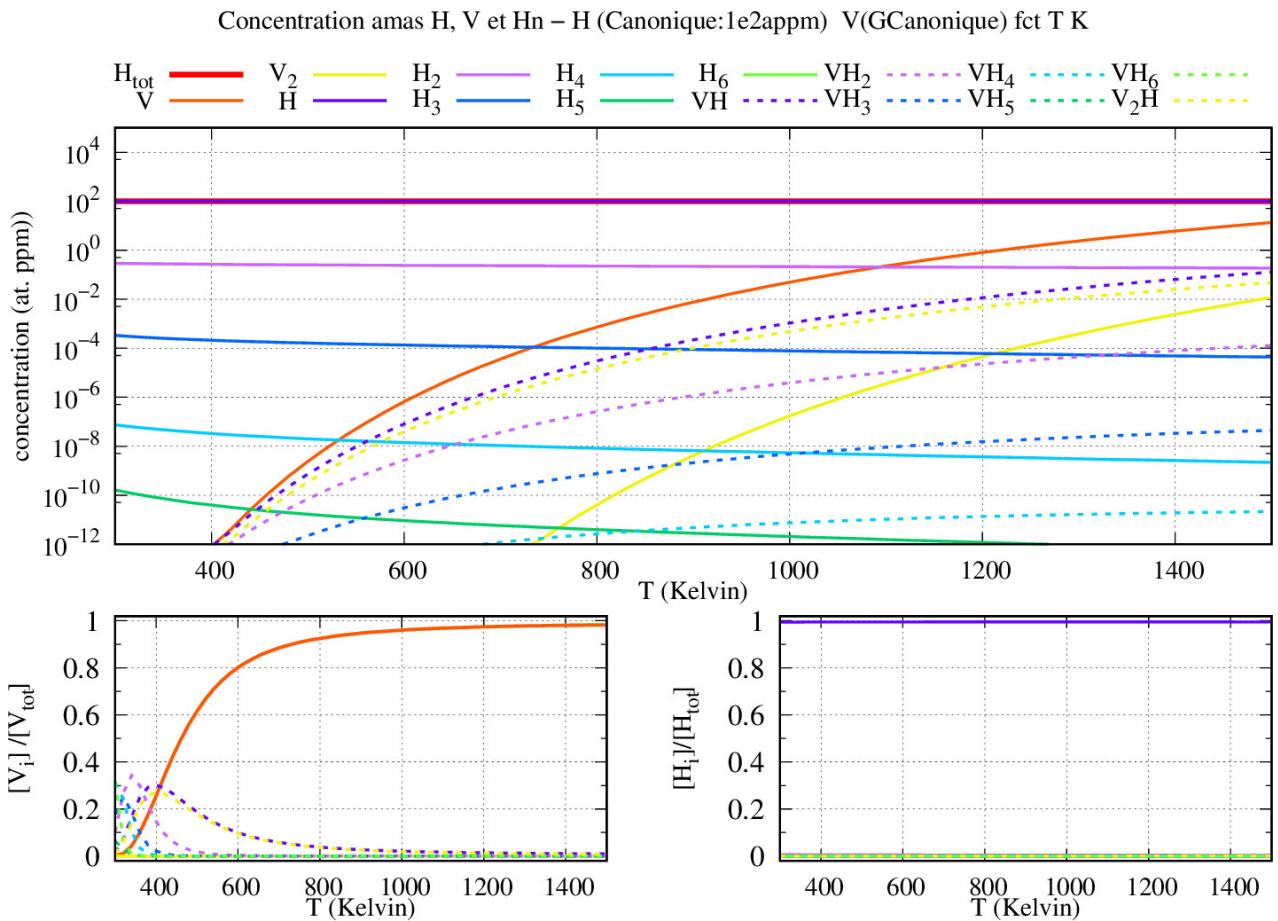


FIGURE 10.8 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l’hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d’hydrogène fixée à 100 at ppm.

la contribution majoritaire pour les différentes concentrations totales en H considérées. Pour les fortes concentrations (10^3 et 10^4 ppm atomique) et basses températures, une faible fraction de H se trouve au sein de la paire H_2 , environ 5% pour 100 ppm atomique à 400 K.

Si on s’intéresse maintenant aux lacunes, on remarque que plus la concentration totale d’hydrogène est élevée, plus la fraction de lacunes au sein des amas VH_n augmente. Cependant la dépendance en température de ce résultat est très forte : dès que la température augmente, les fractions de lacunes au sein de ces amas diminuent rapidement. Seules les fractions de lacunes au sein des amas VH et V_2H ne deviennent pas totalement négligeables aux hautes

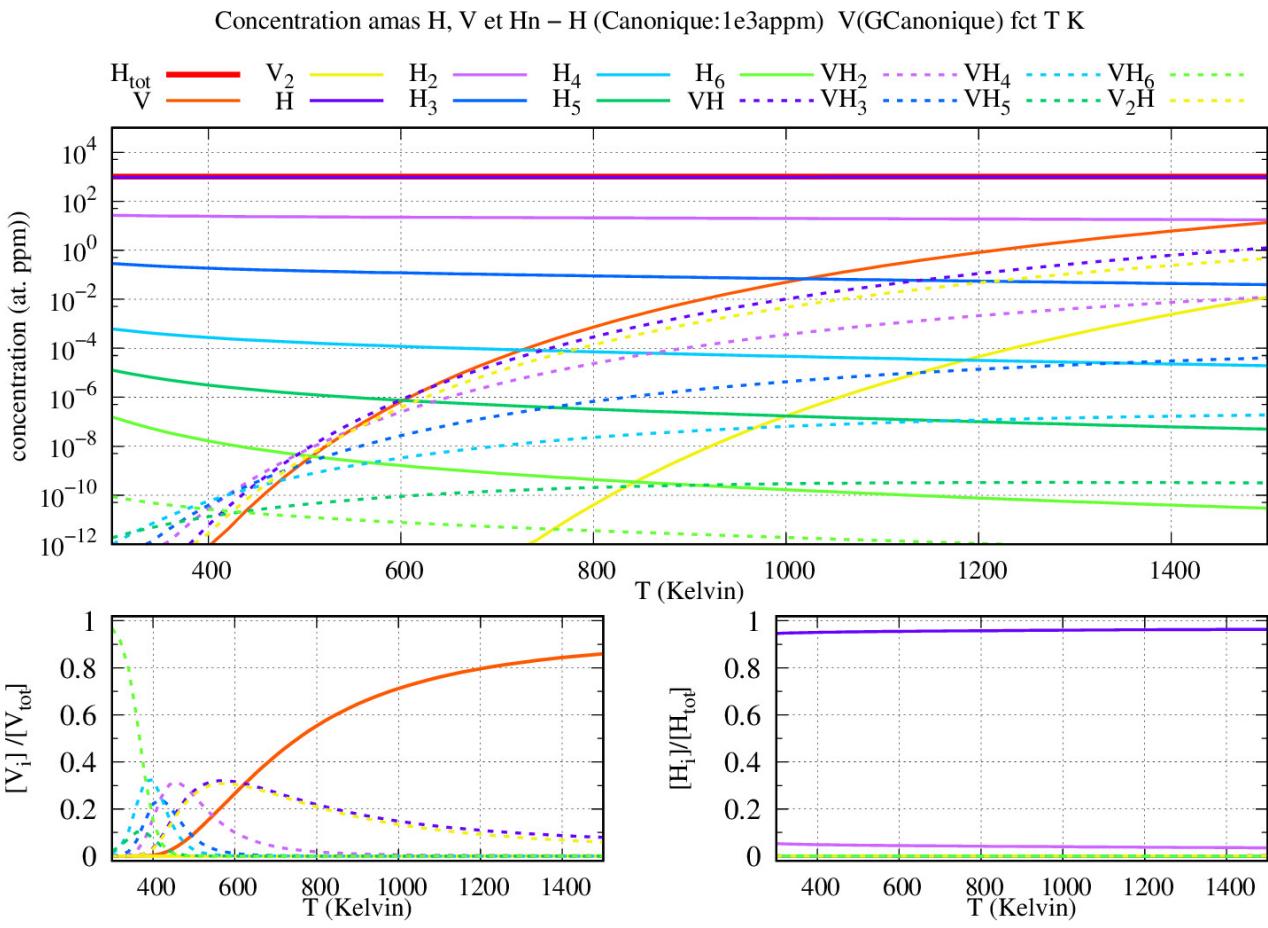


FIGURE 10.9 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l’hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d’hydrogène fixée à 1000 at ppm.

températures. Ainsi, pour $[H_{tot}] = 10^2$ ppm atomique, à 400 K, on trouve que 30%, 27%, 27%, 14% et 2% des lacunes sont respectivement au sein des amas VH , V_2H , V , VH_2 et VH_3 . Quand la température atteint 1000 K, ces proportions deviennent 96% et 4% dans V , VH_n respectivement. Il faut avoir une forte concentration totale en H (10^3 ppm atomique), à 1000 K, pour que la fraction de lacunes soit de 71%, 15% et 13% pour les lacunes isolées, et au sein des amas VH et V_2H .

Nous reviendrons sur ces résultats plus loin, lors de la discussion.

10.2.2 Cas du système binaire $Ni - C$

Nous étudions désormais le cas du carbone. L'étude du système binaire va nous permettre de savoir si les atomes C sont piégés par les lacunes et entraînant une augmentation de la concentration totale de lacunes et de carbone via la formation d'amas VC_n et C_n .

a) Traitement grand canonique du carbone

De la même manière que pour l'étude du système Ni-H, nous devons d'abord estimer l'intervalle de potentiel chimique du carbone permettant d'étudier la concentration et la fraction des défauts contenant des atomes C et des lacunes en fonction de la concentration totale de C tout en satisfaisant l'hypothèse des systèmes dilués. Nous avons donc calculé les énergies de formation à 0 K des amas C_n et VC_n en fonction du potentiel chimique $\mu_{at}(C)$, comme nous pouvons le voir sur la figure 10.10.

Nous constatons que lorsque la valeur de $\mu_{at}(C)$ augmente, l'énergie de formation des amas VC_n et C_n diminuent. Parmi les amas contenant au moins une lacune, la lacune isolée a la valeur d'énergie de formation la plus faible jusqu'à $\mu_{at}(C) = -8.59$ eV. Au-delà de cette valeur, l'amas VC_2 possède l'énergie de formation la plus faible parmi les amas ayant au moins une lacune. Pour les amas constitués uniquement d'atomes de carbone, le carbone isolé possède l'énergie de formation la plus faible jusqu'à $\mu_{at}(C) = -8.58$ eV. Pour des valeurs de $\mu_{at}(C)$ plus élevées, C_2 possède l'énergie de formation la plus faible. Le premier défaut dont l'énergie de formation devient nulle est la paire C_2 lorsque $\mu_{at}(C)$ atteint la valeur de -8.54 eV. Au-delà de cette valeur de potentiel chimique, l'énergie de formation de C_2 devient négative et on s'attend alors à un changement de phase.

L'intervalle de valeurs pour le potentiel chimique de C où le système de nickel reste stable est donc évalué à $]-\infty; -8.54[$ à 0 K. Tout comme pour l'hydrogène, on peut s'attendre à ce que l'intervalle de valeur évolue en fonction de la température de manière à ce que la condition du système dilué reste respectée.

Nous avons ensuite tracé sur la figure 10.11 la concentration totale $[C_{tot}]$ et $[V_{tot}]$ en fonction de la température pour trois valeurs de $\mu_{at}(C)$: -10.05 , -9.35 et -8.70 eV. Lorsque $\mu_{at}(C) = -8.70$ eV, nous sommes proches de la valeur du potentiel du carbone pour laquelle l'énergie de

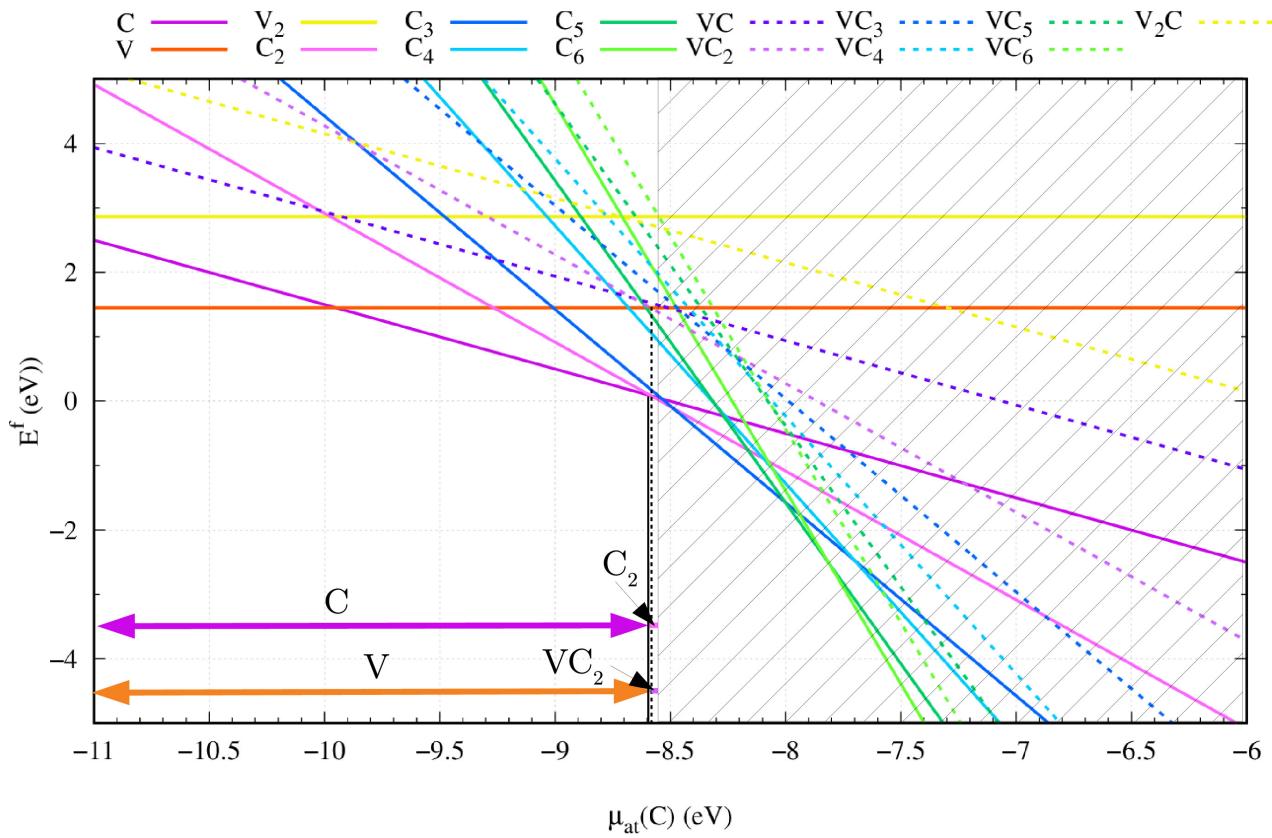


FIGURE 10.10 – Évolution de l'énergie de formation des défauts C_n et VC_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(C_2)$.

formation de l'amas C_2 s'annule (c'est-à-dire -8.54 eV). Nous remarquons que la concentration totale de carbone est supérieure à 10^3 ppm atomique à partir de 400 K environ puis atteint 10^6 ppm atomique à 1000 K. La valeur limite du potentiel chimique $\mu_{at}(C)$ à partir de laquelle nous avons un équilibre thermodynamique entre le système de nickel contenant du carbone dilué et la phase de carbure se formant à cette valeur limite de $\mu_{at}(C)$ évolue en fonction de la température.

Mais de nouveau, le lien entre le potentiel chimique déterminé théoriquement et le potentiel chimique expérimental n'est pas direct. Dans le cas du carbone, le potentiel chimique théorique dépend du choix que nous avons fait pour la phase de carbone en équilibre avec le système. Ici, nous avons supposé, pour simplifier, que la phase de référence était le diamant et que son

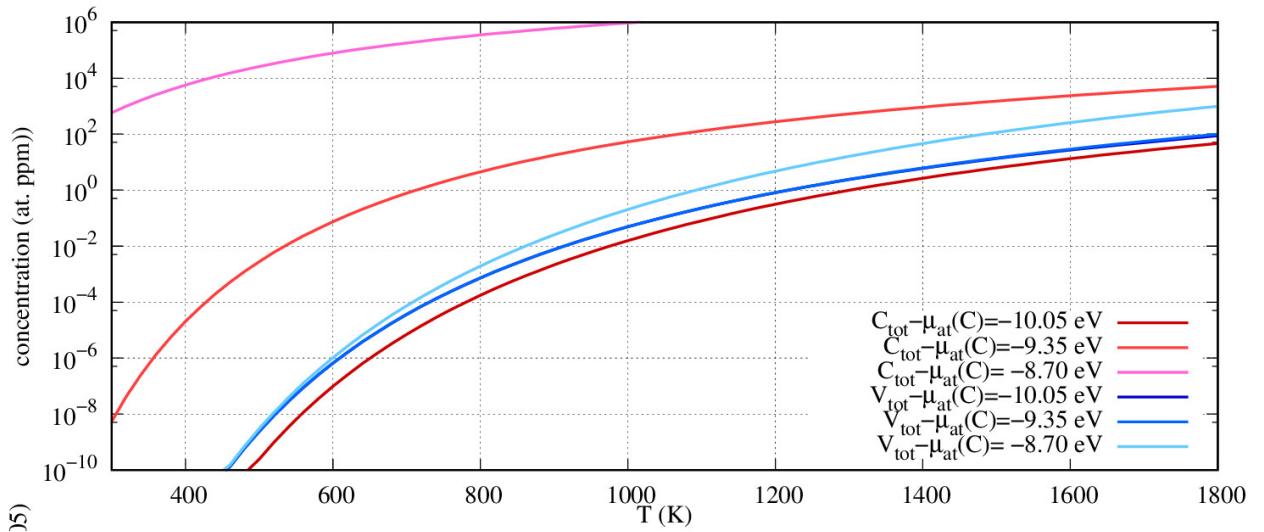


FIGURE 10.11 – Évolution des concentrations totales de carbone et de lacunes en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(C)$: -10.05 , -9.35 et -8.70 eV.

énergie libre était constante.

Nous allons maintenant présenter la concentration des amas en fonction de la concentration totale de carbone. Nous avons déterminé les concentrations des défauts en fonction de la concentration totale pour deux températures différentes : 600 et 1800 K, que nous avons représenté sur les figures 10.12 et 10.13.

Les concentrations des amas visibles sur la figure 10.12 (a) sont celles de l'atome C isolé, la paire C_2 et C_3 . Les concentrations de ces amas augmentent avec la concentration totale de C, mais celles des autres amas C_n ($n \geq 3$) et VC_n restent inférieures à 10^{-3} ppm atomique. Les courbes des concentrations des lacunes thermiques et des bi-lacunes ne sont également pas visibles sur la figure 10.12(a) car leurs concentrations sont respectivement de $< 10^{-13}$ et $< 10^{-23}$ ppm atomique (en utilisant les valeurs d'énergies déterminées au chapitre III). Les fractions de lacunes de chacun des amas sont représentées sur la figure 10.12(b). On remarque que la majorité des lacunes présente dans le système à 600 K sont les lacunes isolées, les fractions de lacunes au sein de VC_n et V_2C sont négligeables.

Concernant les fractions en carbone des différents amas, celles-ci sont représentées sur le graphique (c) de la figure 10.12. On constate que le carbone est isolé lorsque la concentration

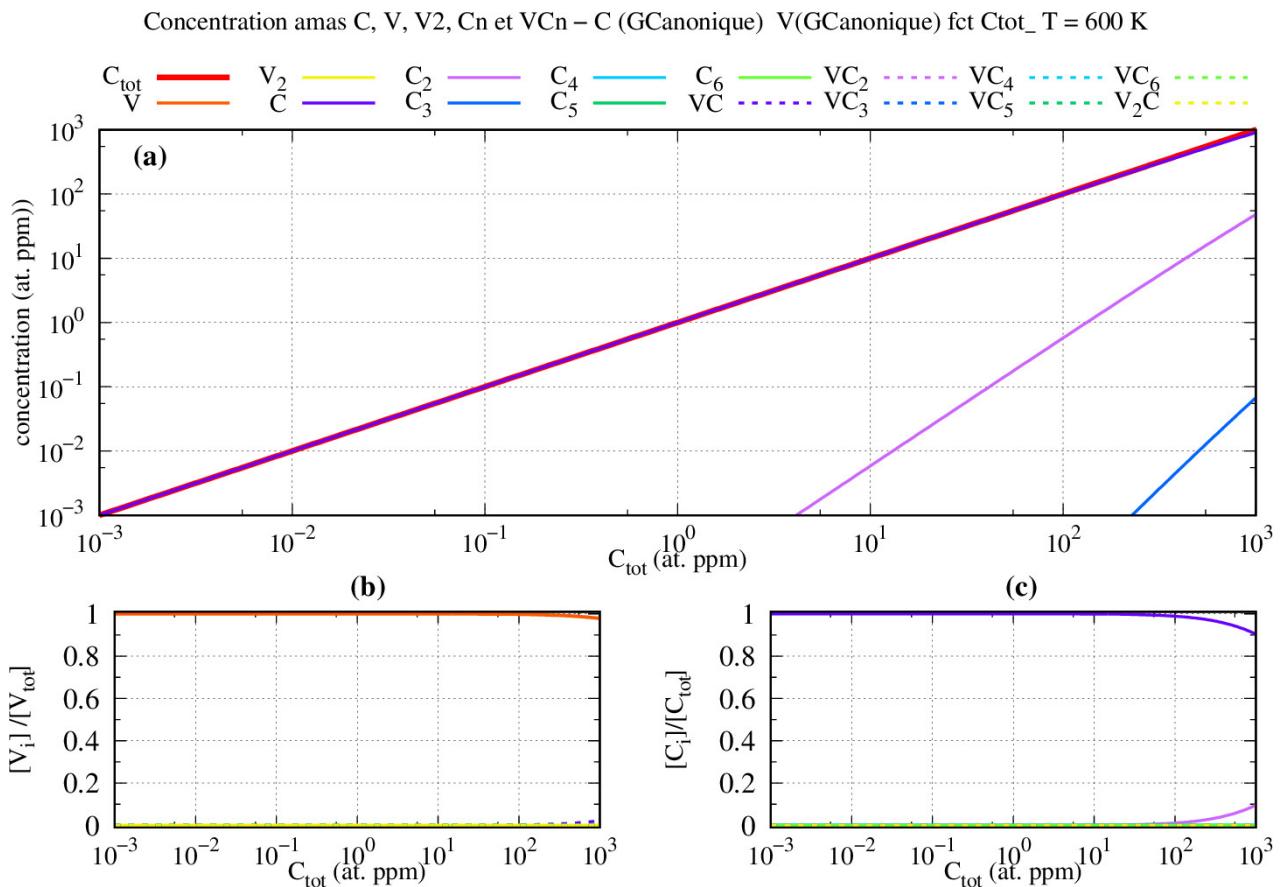


FIGURE 10.12 – **(a)** Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de C à 600K. **(b)** Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C et **(c)** répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C.

totale $[C_{tot}]$ est comprise entre 10^{-3} et 10^3 ppm atomique à 600 K. À partir de 100 ppm, la fraction de carbone au sein de C_2 augmente et atteint les 10% lorsque la concentration totale de carbone est de 10^3 ppm atomique.

Sur le graphique (a) de la figure 10.13, nous avons représenté les concentrations des différents amas VC_n et C_n en fonction de $[C_{tot}]$ à 1800 K. Nous constatons que la concentration de C , C_2 et C_3 sont sensiblement identiques à celles observées à 600 K (graphique (a) de la figure 10.12). Les lacunes et bi-lacunes deviennent visibles sur le graphique avec des concentrations qui restent tout de même faibles c'est-à-dire de l'ordre de 87 et 0.24 ppm atomique, respectivement. La courbe de concentration de l'amas VC est également visible et est de l'ordre du ppm atomique lorsque la concentration totale de carbone atteint environ 300 ppm atomique. Les autres amas C_n et VC_n ne sont pas visibles sur le graphique (a) de la figure 10.13 car leurs concentrations sont inférieures au ppb. À 1800 K nous pouvons voir à partir des fractions en lacunes et en atomes de carbones au sein des différents amas (graphiques (b) et (c) de la figure 10.13) que la majorité des lacunes sont les lacunes d'origine thermique et que le carbone est majoritairement isolé. Les différentes contributions du carbone isolé ne sont pas représentées séparément mais nous précisons que celui-ci se situe en site octaédrique principalement.

Pour finir, nous pouvons constater que pour $[C_{tot}] = 10^3$ at.ppm, la fraction de carbone au sein des amas C_2 d'environ 5%, ce qui est 2 fois moins que la fraction de C_2 à la température 600 K. La température entraîne donc une diminution de la fraction de C_2 .

b) Traitement canonique du carbone

Nous allons à présent étudier la concentration des amas C_n et VC_n où le carbone est traité dans l'ensemble canonique. Nous avons représenté l'évolution de ces amas pour 3 concentrations totales de carbone, 1, 100 et 1000 ppm atomique. Les résultats sont représentés sur les figures 10.14, 10.15 et 10.16.

Pour une concentration totale de carbone de 1 ppm atomique (figure 10.14), les concentrations visibles sont celles des amas C_n ($1 \leq n \leq 3$), VC , VC_2 et V_2C . À la concentration totale de carbone de 100 ppm atomique, les amas C_n ($1 \leq n \leq 4$), VC_n ($1 \leq n \leq 3$) et V_2C ont des concentrations non négligeables. Pour la troisième concentration de 1000 at.ppm, on

Concentration amas C, V, V2, Cn et VCn – C (GCanonique) V(GCanonique) fct Ctot_ T = 1800 K

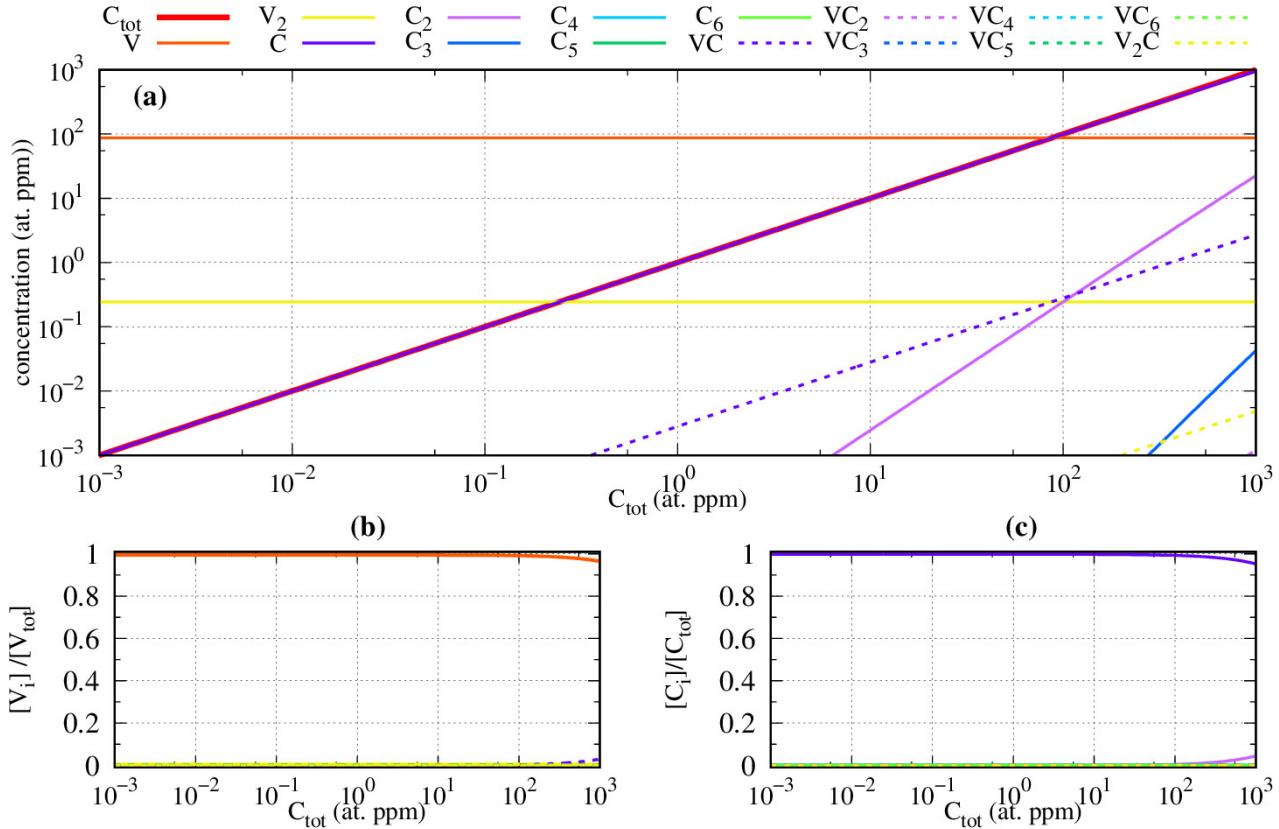


FIGURE 10.13 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de C à 1800K. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C.

obtient les mêmes amas, auxquels il faut rajouter C_5 et VC_4 . Les concentrations de lacunes et de bi-lacunes sont également visibles et suivent les mêmes évolutions que dans le système Ni-H.

Les concentrations des lacunes thermiques et des bi-lacunes sont indépendantes de la concentration totale de carbone, comme pour H. Concernant l'évolution des amas C_n , nous pouvons constater que la concentration de C_2 et C_3 diminue avec T pour les 3 concentrations considérées. Pour les autres amas C_n visibles, leurs concentrations augmentent avec la

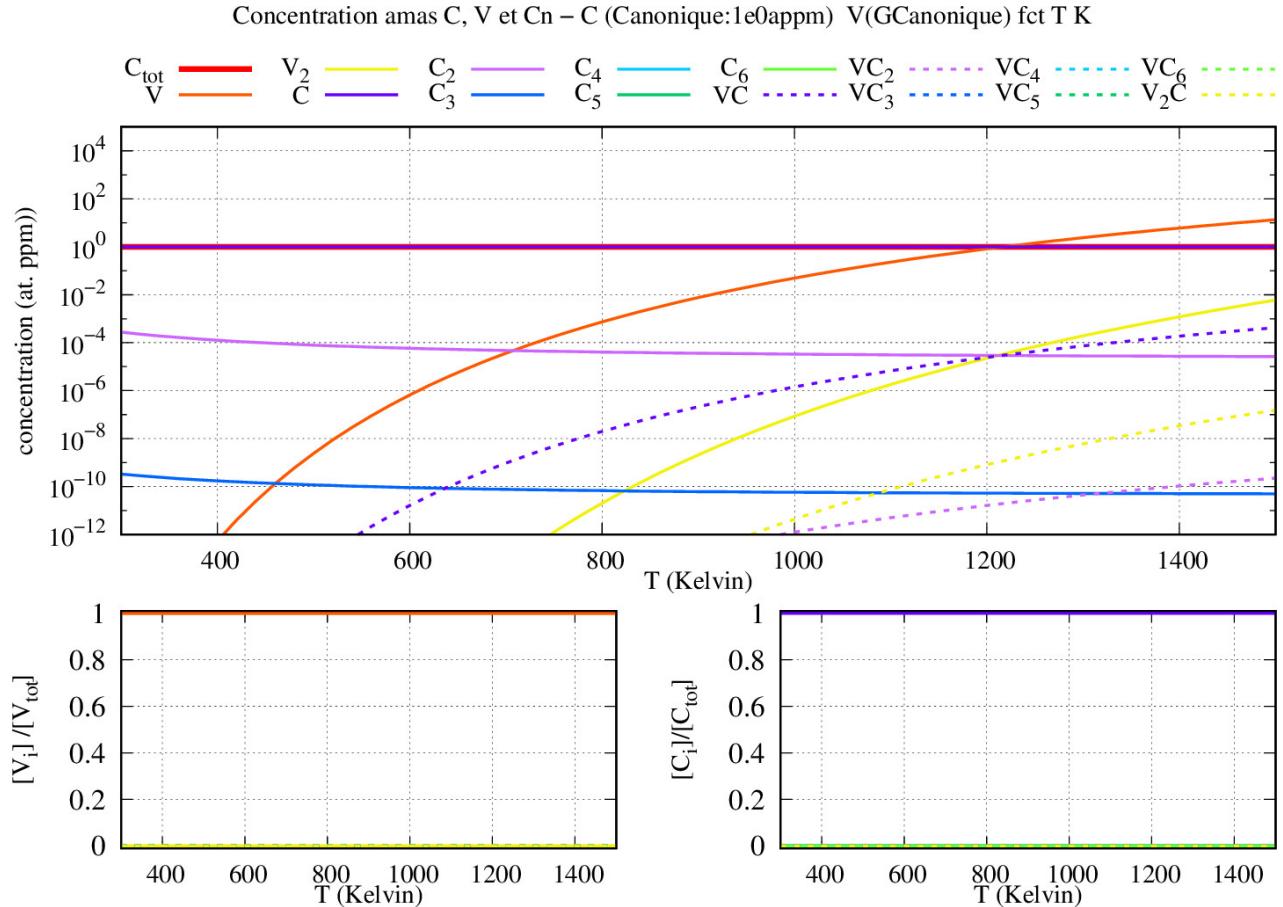


FIGURE 10.14 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 1 at ppm.

température. Les concentrations des amas VC_n augmentent pour les températures considérées, quelques que soient la concentration étudiée. Les fractions de lacunes et en carbone sont représentées sur les graphiques (b) et (c) des figures 10.14, 10.15 et 10.16. Les fractions de lacunes sont identiques pour les trois concentrations totales en carbone considérées. Les lacunes thermiques sont les lacunes majoritaires et les fractions en lacunes des autres amas sont négligeables. Les fractions en carbone nous montrent que la fraction de carbone isolé est la fraction majoritaire.

Cette fraction est environ à 1 pour toute la gamme de température considérée et pour

$[C_{tot}] = 1$ et 10^2 ppm atomique (graphiques (c) des figures 10.14 et 10.15). Dans le cas où la concentration totale de carbone est fixée à 1000 ppm atomique, la fraction de C isolé est de 0.7 à la température de 300 K et augmente avec la température pour atteindre la valeur d'environ 0.97 à 1500 K. La fraction de carbone restante est majoritairement au sein des lamas C_2 .

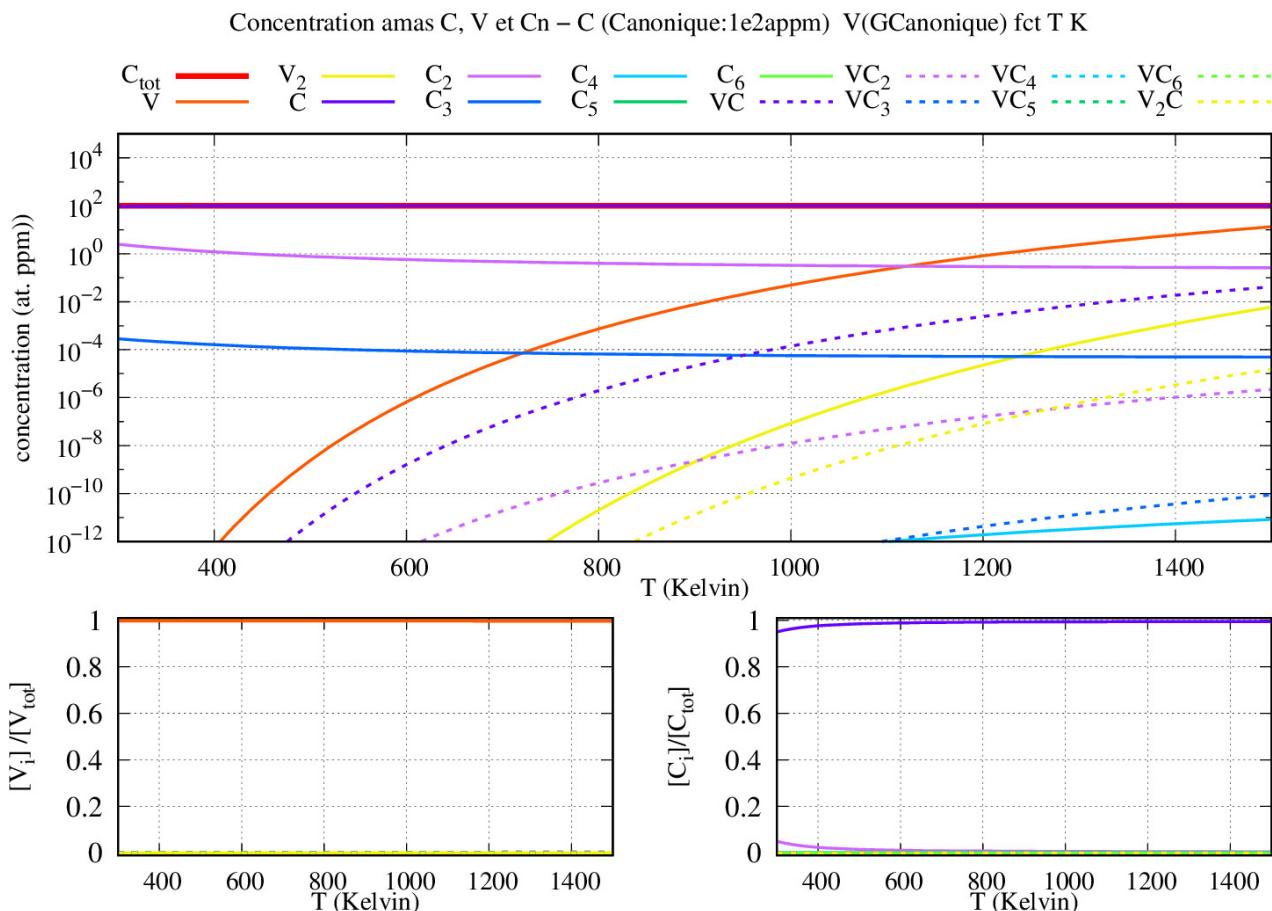


FIGURE 10.15 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 10^2 at ppm.

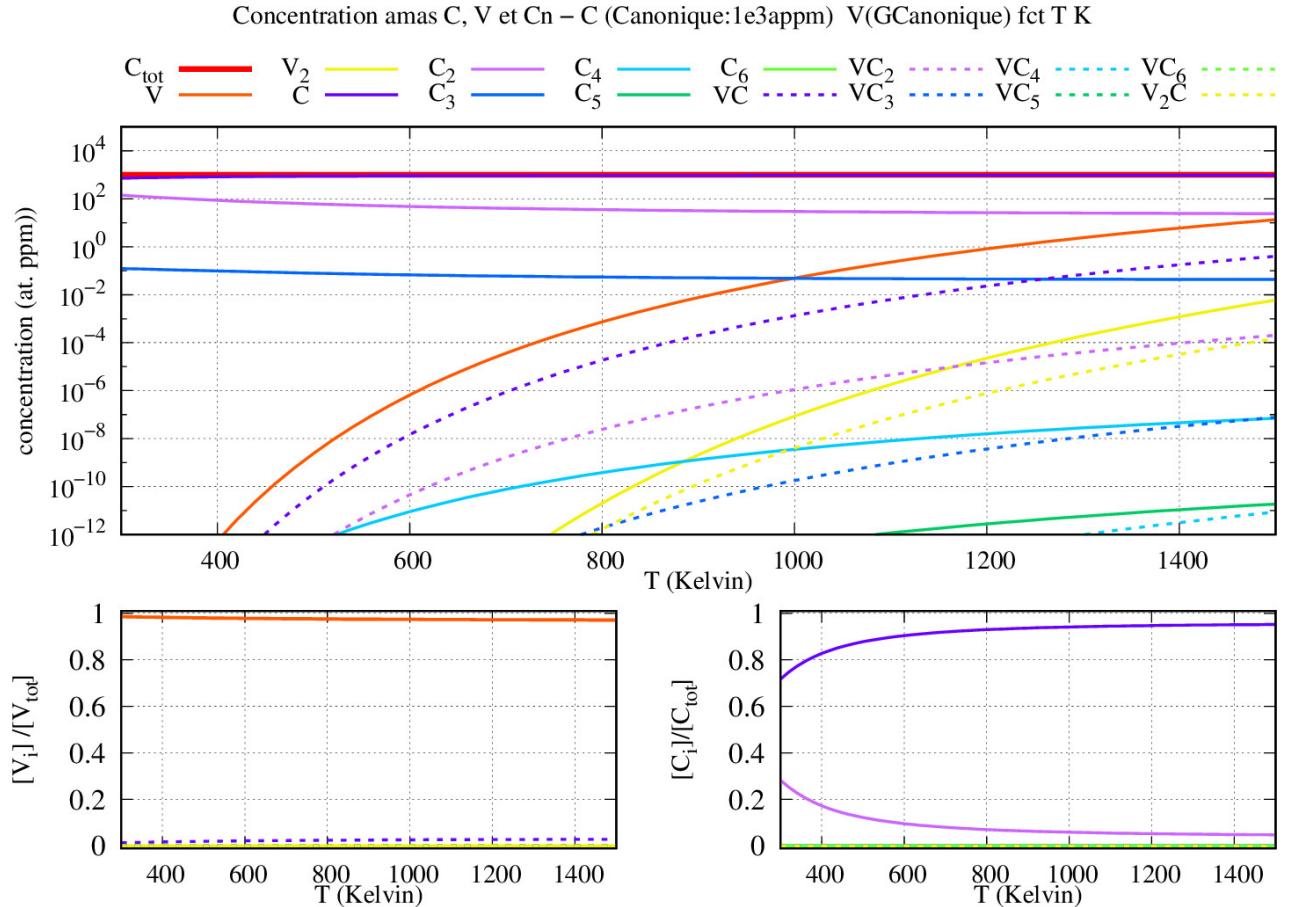


FIGURE 10.16 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 10^3 at ppm.

10.2.3 Cas du système binaire $Ni - N$

Nous passons à présent à l'étude de la concentration des amas pour le système Ni-N. Comme pour le cas des systèmes de Ni-H et Ni-C, nous avons considéré les amas constitués d'atomes N et de lacunes étudiés précédemment dans le chapitre III. Nous allons présenter l'évolution des concentrations des différents amas N_n , VN_n et V_2N en fonction de la température et de la concentration totale, dans les 2 ensembles grand-canonical et canonique.

a) Traitement grand canonique de l'azote

De la même manière que les systèmes précédents, nous cherchons une première estimation de la valeur du potentiel chimique limite. Les énergies de formation à 0 K en fonction du potentiel chimique $\mu_{at}(N)$ sont représentées sur la figure 10.17. La configuration la plus stable de chaque amas est considérée.

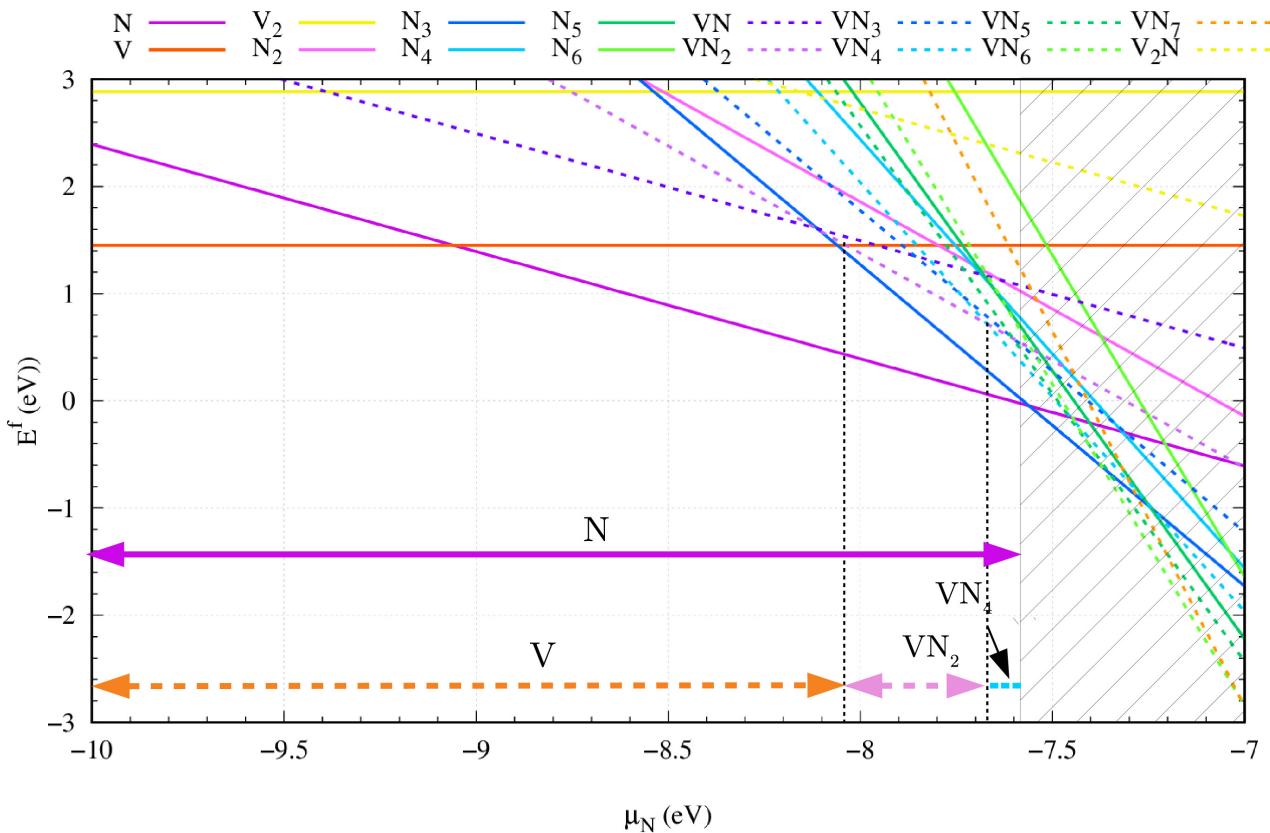


FIGURE 10.17 – Évolution de l'énergie de formation des défauts N_n et VN_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(N_2)$.

La première observation qui peut être faite, de façon similaire à celles faites pour les systèmes Ni-H et Ni-C, est que plus la valeur du potentiel chimique $\mu_{at}(N_2)$ augmente, plus les énergies de formations des amas N_n et VN_n diminuent. Parmi les amas contenant au moins une lacune, la lacune thermique possède l'énergie de formation la plus faible jusqu'à $\mu_{at}(N_2) = -8.05$ eV. Pour $\mu_{at}(N_2) \in] -8.05; -7.67] \text{ eV}$, l'amas VN_2 possède l'énergie

de formation la plus faible, puis jusqu'à -7.58 eV, c'est l'amas VN_4 . Cette dernière valeur représente la limite à partir de laquelle l'énergie de formation de l'atome d'azote isolé en site octaédrique. Concernant les amas sans lacune, l'atome N isolé en site octaédrique est la configuration sous laquelle l'énergie de formation est la plus faible parmi les amas N_n sur l'ensemble de l'intervalle $]-\infty; -7.58[$ eV.

Comme pour H et C, la valeur limite du potentiel chimique diminue lorsque la température augmente. Sur la figure 10.18, les concentrations totales en azote et en lacune sont représentées pour 3 valeurs de potentiels chimiques $\mu_{at}(N_2)$: -9.15 , -8.45 et -7.85 eV. Nous pouvons voir

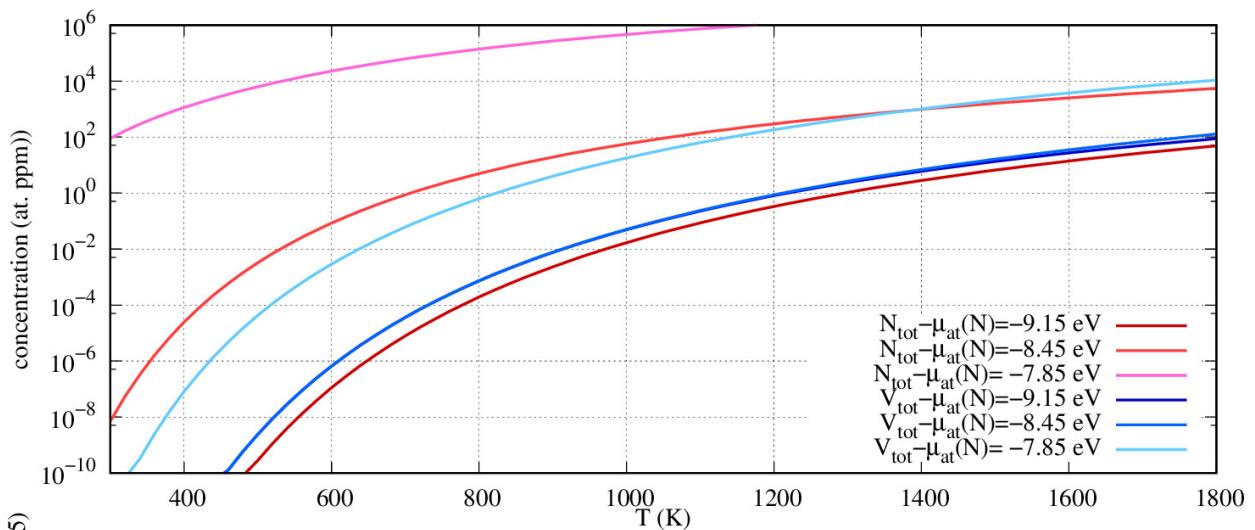


FIGURE 10.18 – Évolution des concentrations totales d'azote et de lacune en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(N)$: -9.15 , -8.45 et -7.85 eV.

que la concentration totale d'azote augmente avec la température et avec $\mu_{at}(N_2)$. À 1200 K, la concentration d'azote est de l'ordre de 10^{-1} , 10^2 et au-delà de 10^6 (non physique) pour les valeurs de $\mu_{at}(N_2)$ de -9.15 , -8.45 et -7.85 eV, respectivement. Pour $\mu_{at}(N_2) = -7.85$ eV, la concentration totale d'azote est élevée dès que la température est supérieure à 300 K et franchit la valeur maximale possible aux alentours de 1200 K. La condition de milieu dilué n'est donc pas respectée. On constate que de nouveau la valeur limite du potentiel chimique $\mu_{at}(N_2)$ varie donc en fonction de la température.

Nous remarquons également que l'écart entre deux concentrations totales calculées avec

deux valeurs de $\mu_{at}(N_2)$ diminue lorsque la température augmente. Cet écart, entre les courbes de concentrations totales calculées avec $\mu_{at}(N_2)$ égale à -9.15 et -8.45 est de sept ordres de grandeur à 500 K et 2 ordres de grandeurs à 1800 K . L'écart entre les courbes de concentrations totales de lacunes obtenues pour les valeurs de $\mu_{at}(N_2)$ égales à -9.15 et -8.45 eV est constant en fonction de la température. Par contre, cet écart n'est pas constant pour les courbes de concentrations totales de lacunes calculées pour les valeurs -7.85 et -8.45 eV dont la différence varie de trois ordres de grandeur à 2 pour des températures variant de 600 à 1800 K .

Intéressons-nous à présent à l'évolution des concentrations des différents amas N_n et VN_n en fonction de la concentration totale d'azote pour différentes valeurs de températures. Nous rapportons sur les figures 10.19 et 10.20, l'évolution des concentrations des amas pour 2 températures : 300 et 600 K .

Sur le graphique (a) de la figure 10.19, la concentration des amas N , N_2 et N_3 ne sont pas négligeables. Les autres amas de types N_n et VN_n ont des concentrations inférieures à $10^{-3}\text{ ppm atomique}$. De même que pour la concentration de lacunes et de bi-lacunes, leurs concentrations respectives à 300 K sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-19} et $10^{-41}\text{ ppm atomique}$. Pour les fractions de lacune et d'azote à 300 K au sein des différents amas (représentées sur les graphiques (b) et (c) des figures 10.19), il peut être remarqué qu'elles sont négligeables pour les faibles concentration d'azote totale. La quantité de lacunes constituant les lacunes thermiques sont majoritaires. Quand la concentration totale d'azote augmente, la fraction de lacunes thermiques diminue et celle des lacunes au sein de l'amas VN_2 augmente et tend vers 1 à partir de $[N_{tot}] = 1\text{ ppm atomique}$.

Nous pouvons également noter que la fraction de lacunes au sein des amas VN augmente légèrement entre les valeurs de $[N_{tot}]$ comprises entre 10^{-3} et $5 \times 10^{-2}\text{ ppm atomique}$. La valeur maximale de la fraction de lacunes au sein de VN est de 9% et est atteinte pour des concentrations d'azote supérieures à 0.04 ppm atomique . Pour les fractions en azote, nous pouvons voir que la fraction de N isolé est majoritaire pour tout l'intervalle de $[N_{tot}]$ considérée. Lorsque la concentration totale de N dépasse 10 ppm atomique , la fraction de N au sein de N_2 augmente et devient égale à 30% au détriment de la fraction de N isolé.

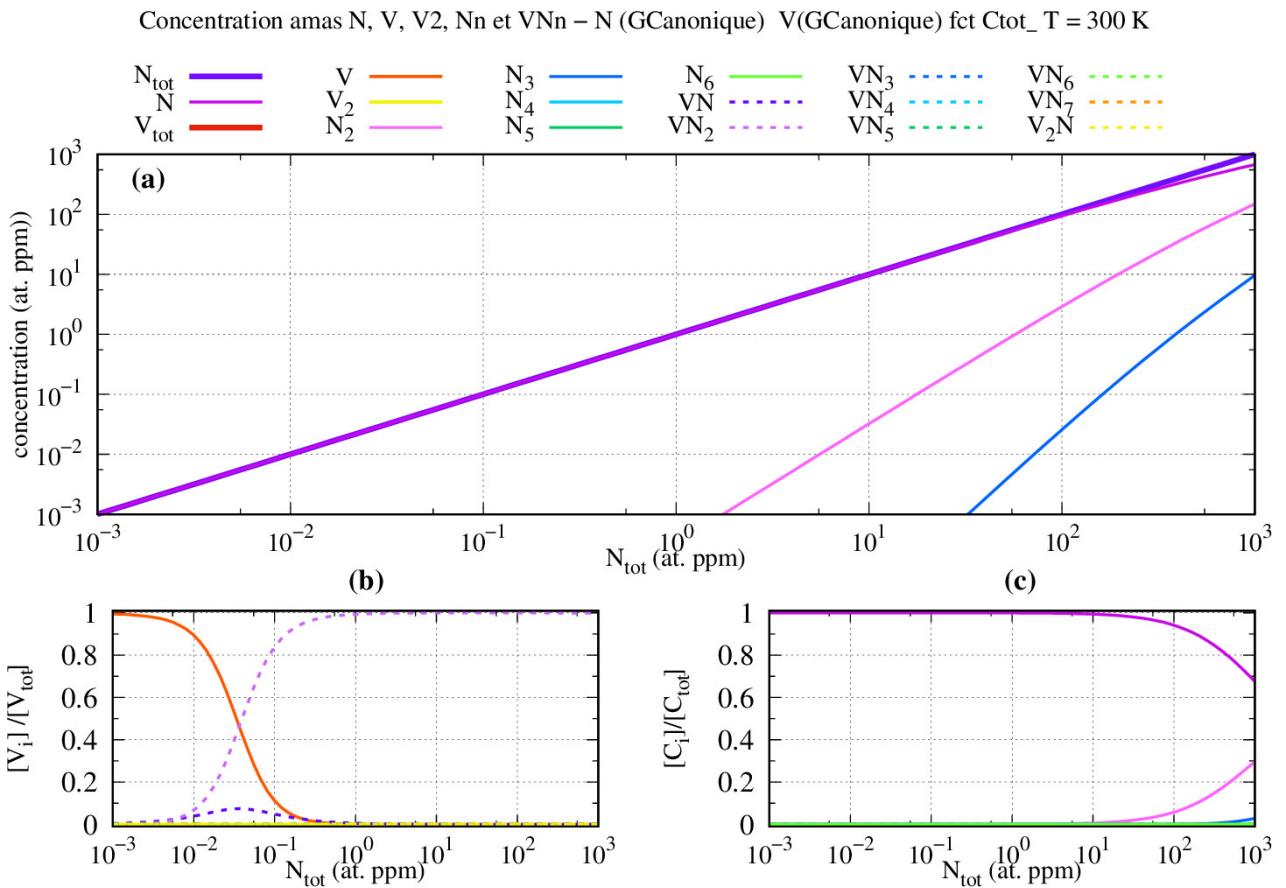


FIGURE 10.19 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de N à $T = 300$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N.

Pour les concentrations des différents amas à 600 K (figure 10.20), seules les courbes des amas N , N_2 et N_3 sont visibles sur le graphique (a) de la figure 10.20. L'écart entre les concentrations des amas N_2 et N_3 avec celle de N isolé est plus important que ce qui peut être observé à 300 K, les concentrations des amas N_2 et N_3 ont donc diminuées entre 300 et 600 K. De la même façon que ce qui a été observé à 300 K, la fraction de N isolé est majoritaire pour toute la gamme de $[N_{\text{tot}}]$ considérée. Lorsque la concentration totale atteint 10^2 ppm atomique, la fraction d'azote au sein de la paire N_2 augmente et atteint 10% de

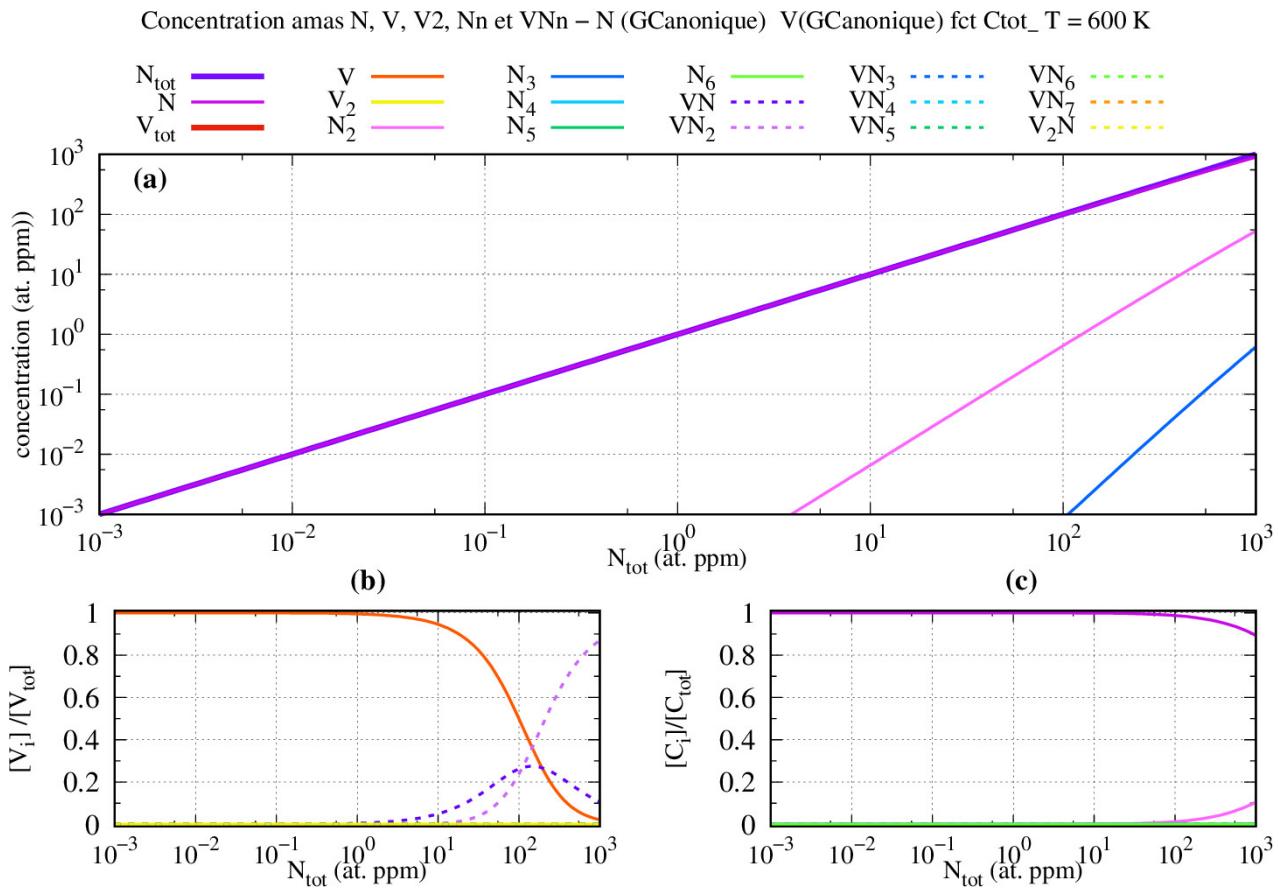


FIGURE 10.20 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de N à $T = 600$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N.

la fraction d'azote totale. La fraction de lacunes des différents amas (figure 10.20(b)) suit la même évolution des fractions en lacunes des amas V , VN et VN_2 à 600 K que celle à 300 K.

Les lacunes thermiques prédominent lorsque la concentration totale d'azote est inférieure à 10 ppm atomique. À partir de cette valeur de concentration totale, la fraction de lacunes thermiques diminue pour devenir négligeable au-delà de 1000 ppm atomique de N. En parallèle, les fractions en lacunes au sein des amas VN et VN_2 augmentent. La fraction de lacunes au sein des amas Vn atteint alors une valeur maximale d'environ 30% pour une concentration

de 850 ppm atomique, puis diminue, jusqu'à devenir négligeable aux alentours de 10^4 ppm atomique (non visible sur la figure 10.20(b)). La fraction maximale de lacune au sein de l'amas VN à la température de 600 K est ainsi 3 fois plus grande que la valeur de la fraction maximale à 300 K. Ce maximum intervient à une concentration totale de N dont l'ordre de grandeur à 600 K est 4 fois plus grand qu'à 300 K.

L'évolution des concentrations des amas au sein du système binaire $Ni - N$ a également été étudiée pour des températures plus élevées, mais n'est pas représentée ici. La tendance reste la même que celle qui est déduite des résultats à 300 et 600 K (figures 10.19 et 10.20). Lorsque T augmente, la concentration des amas N_n diminue alors que la concentration des amas VN_n augmente. Néanmoins les fractions de N au sein des amas VN_n restent négligeables et la fraction de N isolé tend vers 1 sur l'ensemble de l'intervalle de concentration totale N ($[10^{-3}; 10^3]$ ppm atomique).

La fraction de lacunes au sein des différents amas suit la même tendance observée à 300 et 600 K : la fraction de lacunes thermiques diminue tandis que la fraction au sein de la paire VN augmente avec T. La fraction de lacunes au sein des amas VN_2 augmente puis diminue en fonction de la température. Ainsi, à 1800 K, la fraction maximale de lacune au sein de VN est d'environ de 60% et serait atteinte lorsque $[N_{tot}]$ est au dessus de 5000 ppm atomique (valeur qui est significativement plus grande que la fraction molaire habituellement reportée dans la littérature, < 200 at.ppm, voir chapitre 4.1).

b) Traitement canonique de l'azote

Nous traitons maintenant le cas de l'azote dans l'ensemble canonique afin d'étudier la concentration des différents amas N_n et VN_n en fonction de T. Sur les figures 10.21, 10.22 et 10.23 nous avons représenté respectivement les concentrations, la fraction de lacunes et la fraction d'azote des différents amas en fonction de T pour trois concentrations d'azote : 10^{-2} , 1 et 100 ppm atomique.

Pour $[N_{tot}] = 10^{-2}$ ppm atomique (figure 10.21, graphique (a)) les défauts majoritaires sont V , V_2 , N_n (pour $1 \leq n \leq 3$), VN , VN_2 et V_2N . Les concentrations des autres amas sont inférieures à 10^{-14} ppm atomique, et ce pour toutes les valeurs de températures considérées.

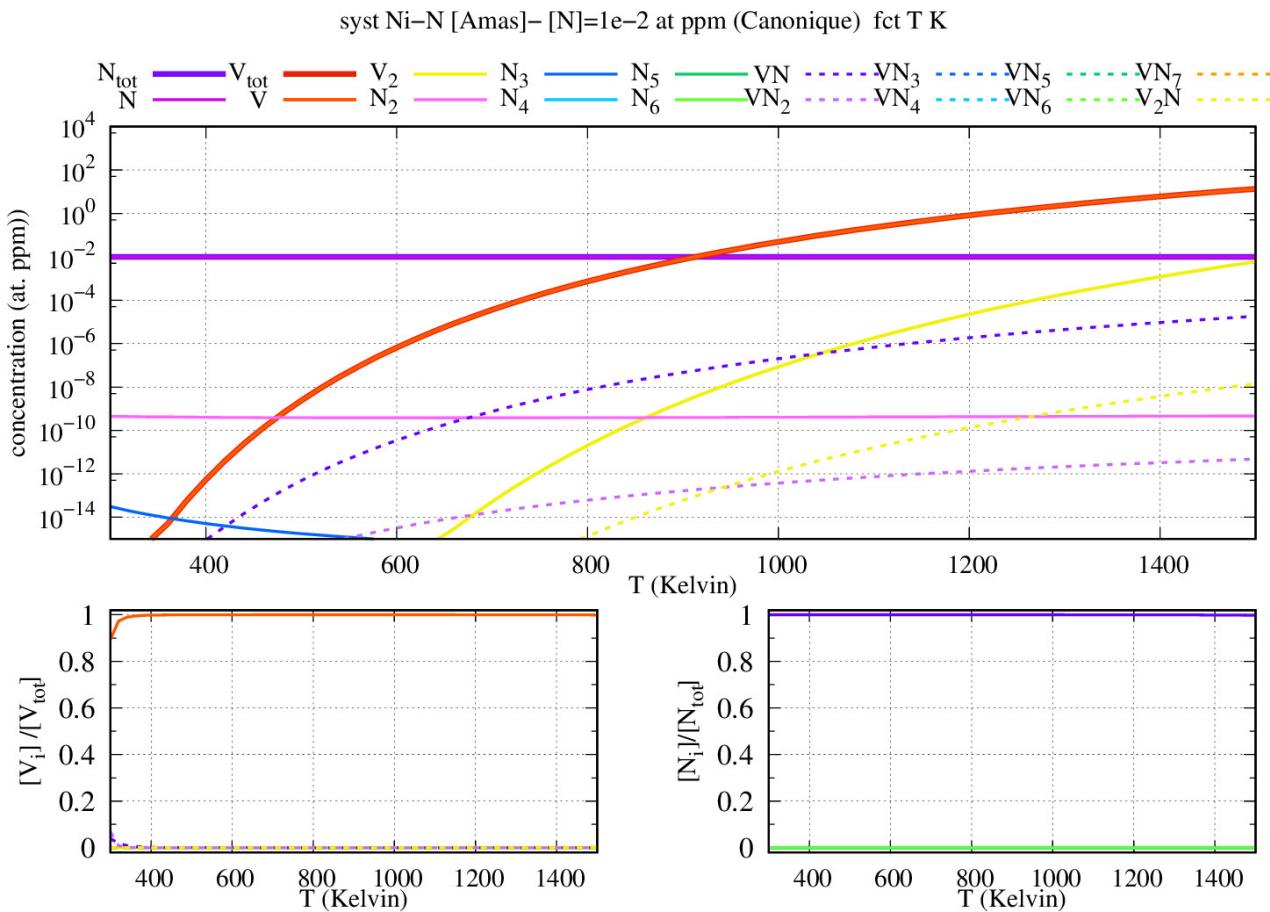


FIGURE 10.21 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 1×10^{-2} at ppm.

Nous pouvons constater que la concentration de l'amas N_2 est constante en fonction de la température, alors que celle de l'amas N_3 diminue. Pour les amas VN et VN_2 , leurs concentrations augmentent avec T . Pour les lacunes thermiques et les bi-lacunes, l'évolution de leurs concentrations est identique à celle constatée pour H et C. Pour les amas N_n ($n \in [4 - 6]$), leurs concentrations augmentent avec la température mais restent très petites. On observe la même chose pour les amas VN_3 à VN_7 .

En analysant la fraction de lacunes des différents amas (figure 10.21(b)), nous constatons que les lacunes thermiques ont une fraction de 1 pour l'ensemble de la gamme de température

étudiée, sauf à basse température (300 K), où la fraction de lacunes thermiques est légèrement plus faible. À des températures inférieures à 300 K, la fraction de lacunes thermiques tend vers 0 au profit des lacunes au sein des amas VN_2 . En ce qui concerne l'azote, la fraction de N isolé est de 1, l'azote est donc en site tétraédrique.

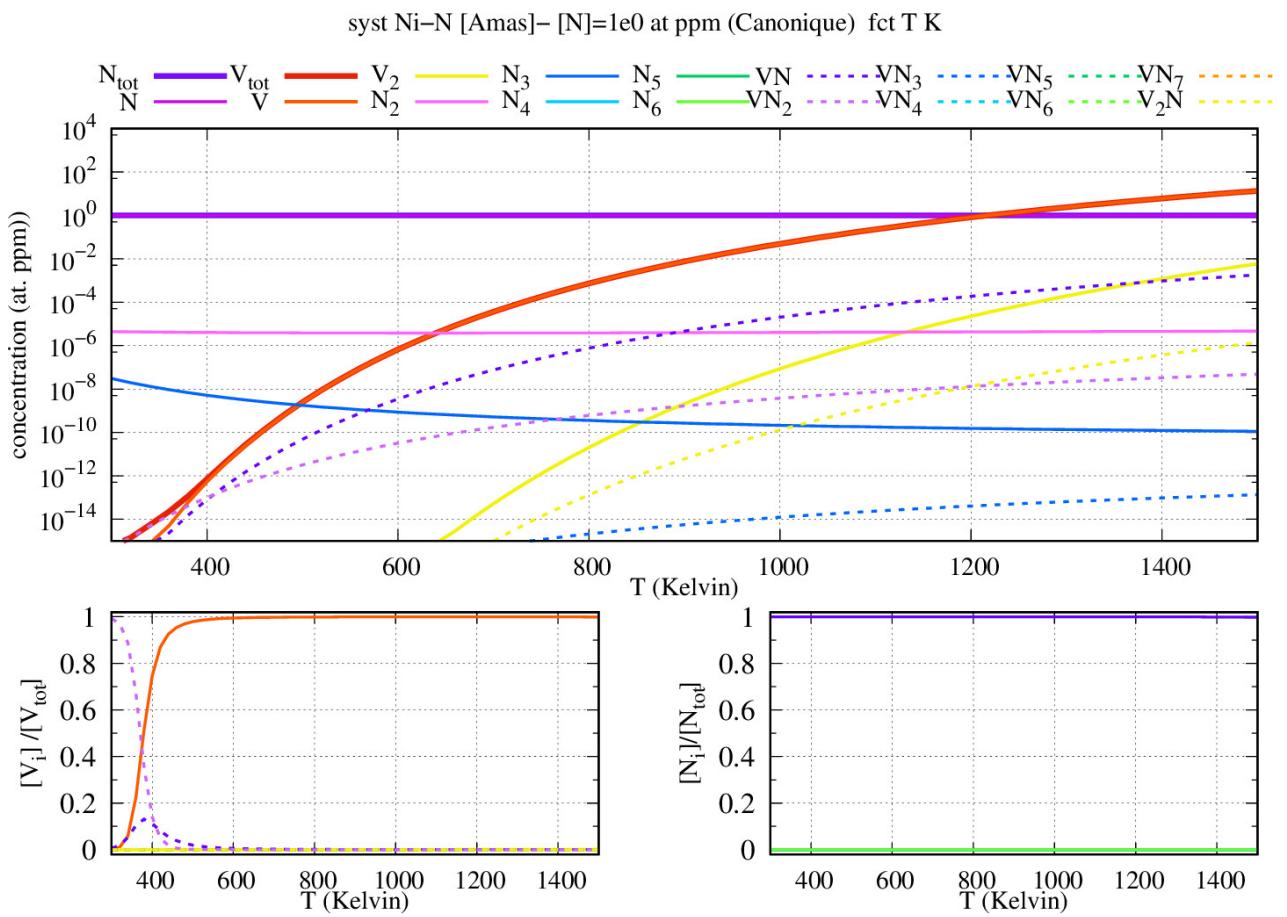


FIGURE 10.22 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 1 at ppm.

Lorsque la concentration totale de N est fixée à 1 et 100 ppm atomique, les mêmes remarques peuvent être formulées dans le cas d'une concentration totale de 10^{-2} ppm atomique. À 100 at.ppm, on observe cependant qu'aux faibles températures ($T \leq 500$ K) la fraction de lacunes au sein des amas VN_2 est majoritaire. Lorsque la température augmente, les frac-

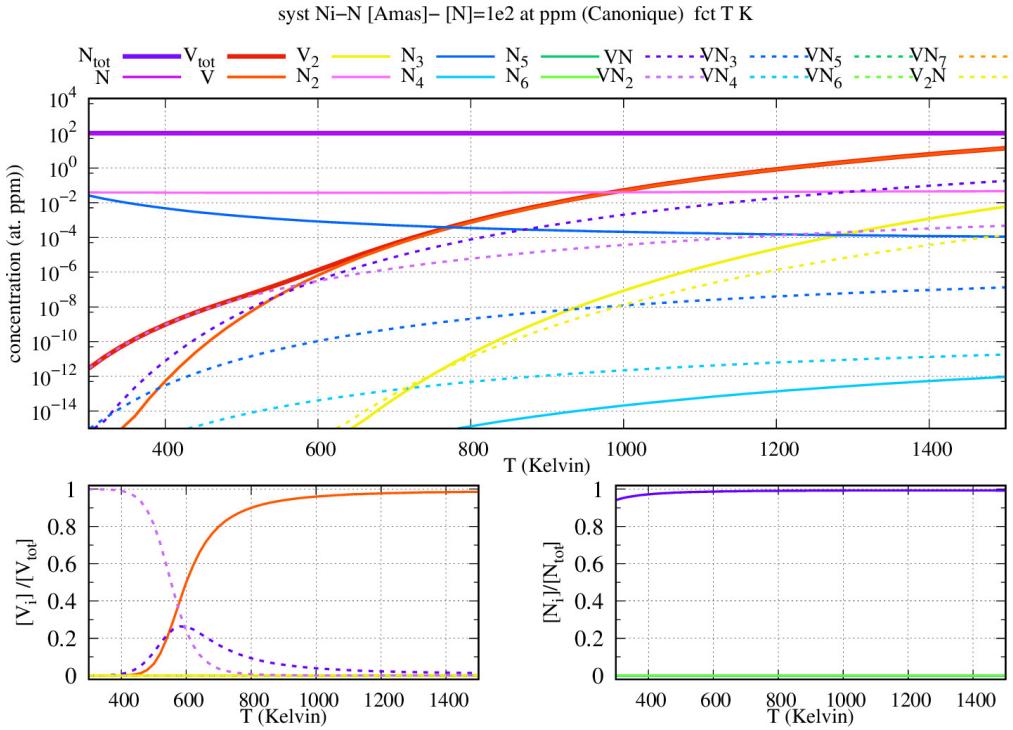


FIGURE 10.23 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 100 at ppm.

tions de lacunes thermiques et d'amas VN augmentent. Aux alentours de $T = 600$ K, la fraction de lacunes au sein des amas VN atteint une valeur maximale de 26%, et diminue progressivement. À haute température, la fraction de lacunes thermiques atteint 100%.

10.2.4 Cas du système binaire $Ni - O$

Nous terminons l'étude des systèmes binaires par l'étude du système Ni-O. Pour l'étude de ce système, nous avons considéré les amas O_n (pour $n \leq 6$), VO_n (pour $n \leq 9$), l'amas V_2O ainsi que les lacunes thermiques V et les bi-lacunes. Nous allons voir que contrairement aux cas précédents, la nature des défauts majoritaires est différente.

a) Traitement grand canonique de l'oxygène

L'évolution de l'énergie de formation en fonction du potentiel chimique est rapportée sur la figure 10.24. L'énergie de formation de l'ensemble des amas contenant au moins un atome

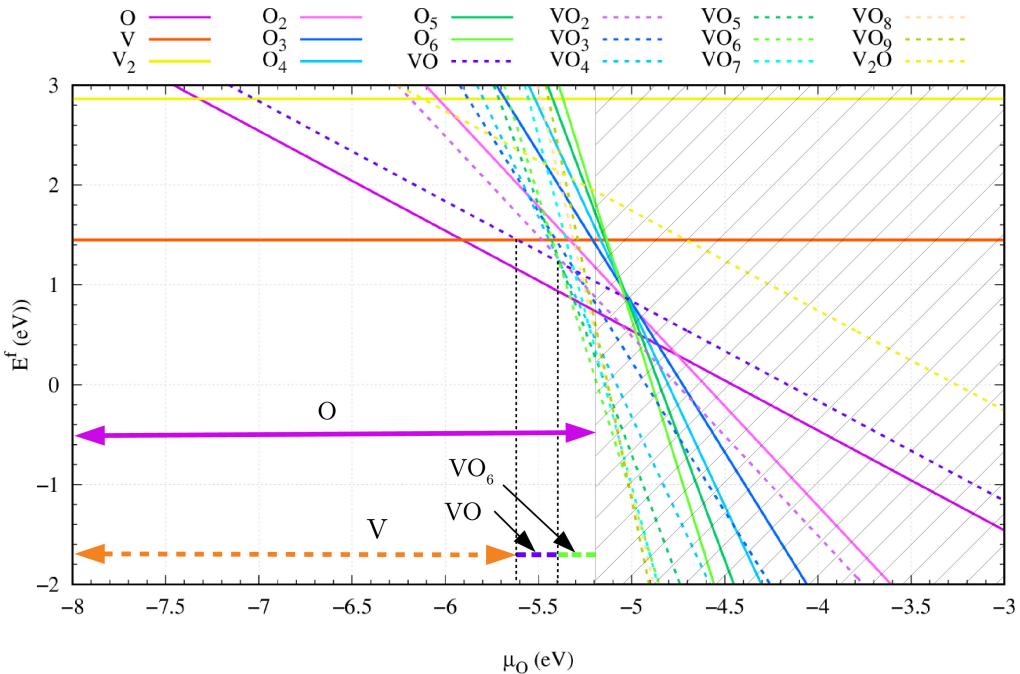


FIGURE 10.24 – Évolution de l'énergie de formation des défauts O_n et VO_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(O_2)$.

d'oxygène diminue avec l'augmentation du potentiel chimique. La diminution est d'autant plus importante que l'amas contient un nombre plus important d'atome O. Cela s'explique par la dépendance linéaire des énergies de formation aux termes $n_O\mu_{at}(O_2)$. Pour les amas de type VO_n , l'énergie de formation de la lacune seule est la plus faible pour les valeurs de $\mu_{at}(O_2)$ sur l'intervalle $]-\infty; -5.62]$ eV. Au-delà de -5.62 eV, en restant inférieur à -5.40 eV, c'est l'amas VO qui a l'énergie de formation la plus faible. Enfin, pour des valeurs de $\mu_{at}(O_2)$ comprise entre -5.40 et -5.19 eV, l'énergie de formation la plus faible est celle de l'amas VO_6 . À partir de la valeur de -5.19 eV, l'énergie de formation de VO_6 s'annule et devient négative. Sur l'intervalle $]-\infty; -5.19]$ l'atome O sous sa forme isolée possède l'énergie de formation la plus basse (ce qui correspond à des potentiels chimiques très bas, c'est-à-dire des pressions en

O_2 faibles).

La valeur limite de potentiel est valable à la condition que l'énergie de formation d'une phase Ni_xO_{1-x} ne soit pas inférieure à l'énergie de formation du système du nickel cfc contenant les différents défauts O_n et VO_n (ce qui est difficilement calculable en DFT pour des raisons de corrélations électroniques, voir le travail de Wang [142]). Dans le cas contraire la transformation de phase aura lieu pour une valeur de potentiel chimique inférieure -5.19 eV.

Nous avons ensuite représenté sur la figure 10.25 la variation de la concentration totale de l'oxygène ainsi que la variation totale de lacunes en fonction de T pour 3 valeurs de $\mu_{at}(O_2)$: -6.0 , -5.45 et -5.05 eV. Nous observons que les concentrations totales en oxygène et en lacune augmentent avec la température et avec la valeur du potentiel chimique. Contrairement à ce qui a été observé dans les cas précédents, la concentration totale d'oxygène atteint l'ordre de 10^6 à pour des valeurs de potentiels chimiques au delà de la limite de -5.19 eV. Sur la figure 10.25, la courbe de concentration totale d'oxygène tracée avec une valeur de potentiel chimique de -5.05 eV atteint 10^6 ppm atomique qu'à partir de 1100 K environ. La saturation du système n'intervient donc pas à basse température à des valeurs de potentiels chimiques proches de la valeur limite déduite de la figure 10.24.

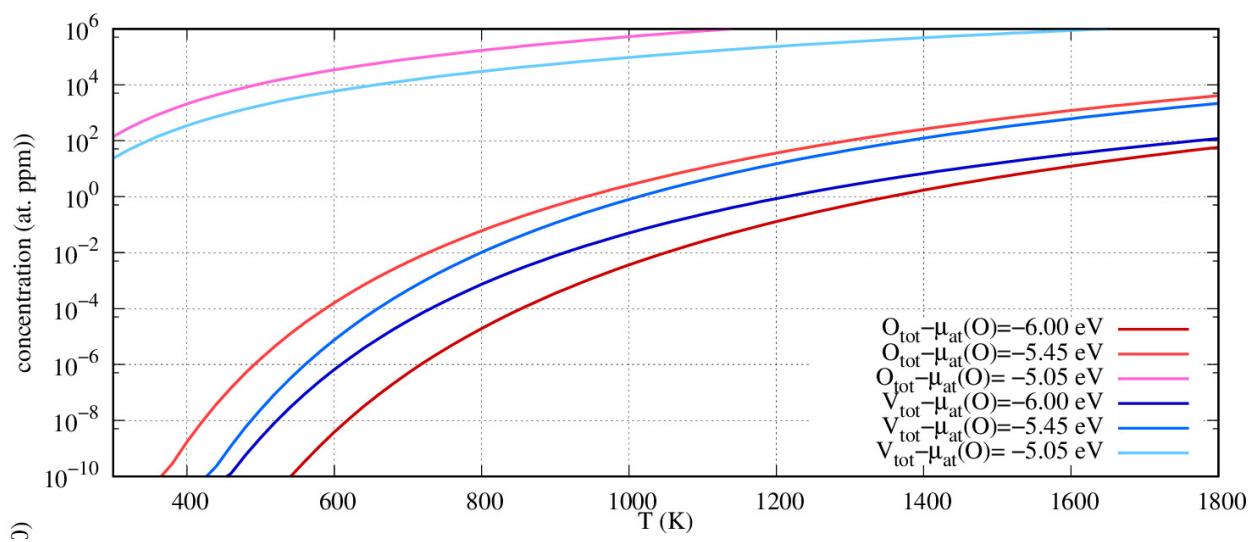


FIGURE 10.25 – Évolution des concentrations totales d'oxygène et de lacune en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(O)$: -6.0 , -5.45 et -5.05 eV.

On observe que les concentrations totales en oxygène et en lacune calculées pour une même valeur de potentiel chimique sont proches tout particulièrement dès 600 K. Cette tendance n'a pas été observée dans le cas des autres systèmes binaires étudiés. Ceci s'explique par le fait que l'oxygène se trouve majoritairement dans les amas VO_n , il y a donc le même ordre de grandeur de lacune que d'oxygène.

Nous avons ensuite calculé l'évolution de la concentration des amas et des fractions en lacunes et en oxygène en fonction de la concentration totale d'oxygène dissoute pour 3 valeurs de températures : 300, 900 et 1500 K (figures 10.26, 10.27 et 10.28 respectivement). Pour la

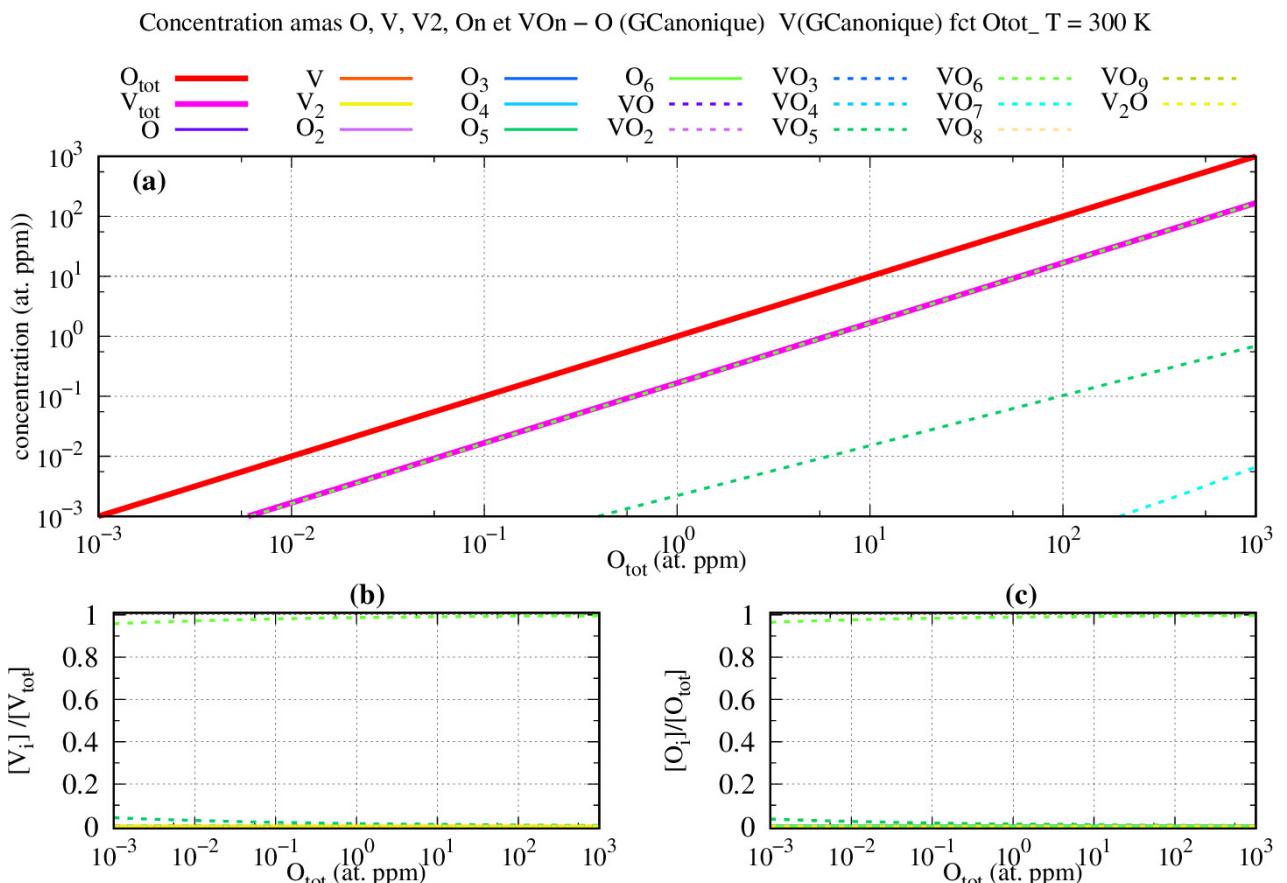


FIGURE 10.26 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 300$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.

première température, les courbes visibles sur la figure 10.26(a) sont celles des amas VO_5 , VO_6 et VO_7 . Les fractions en lacunes et en atomes de O (figures 10.26(b) et (c)) nous montrent que la majorité des lacunes et des atomes O sont au sein des amas VO_6 , ceci quelque soit les concentrations totales en O considérées (0.001 et 1000 ppm atomique).

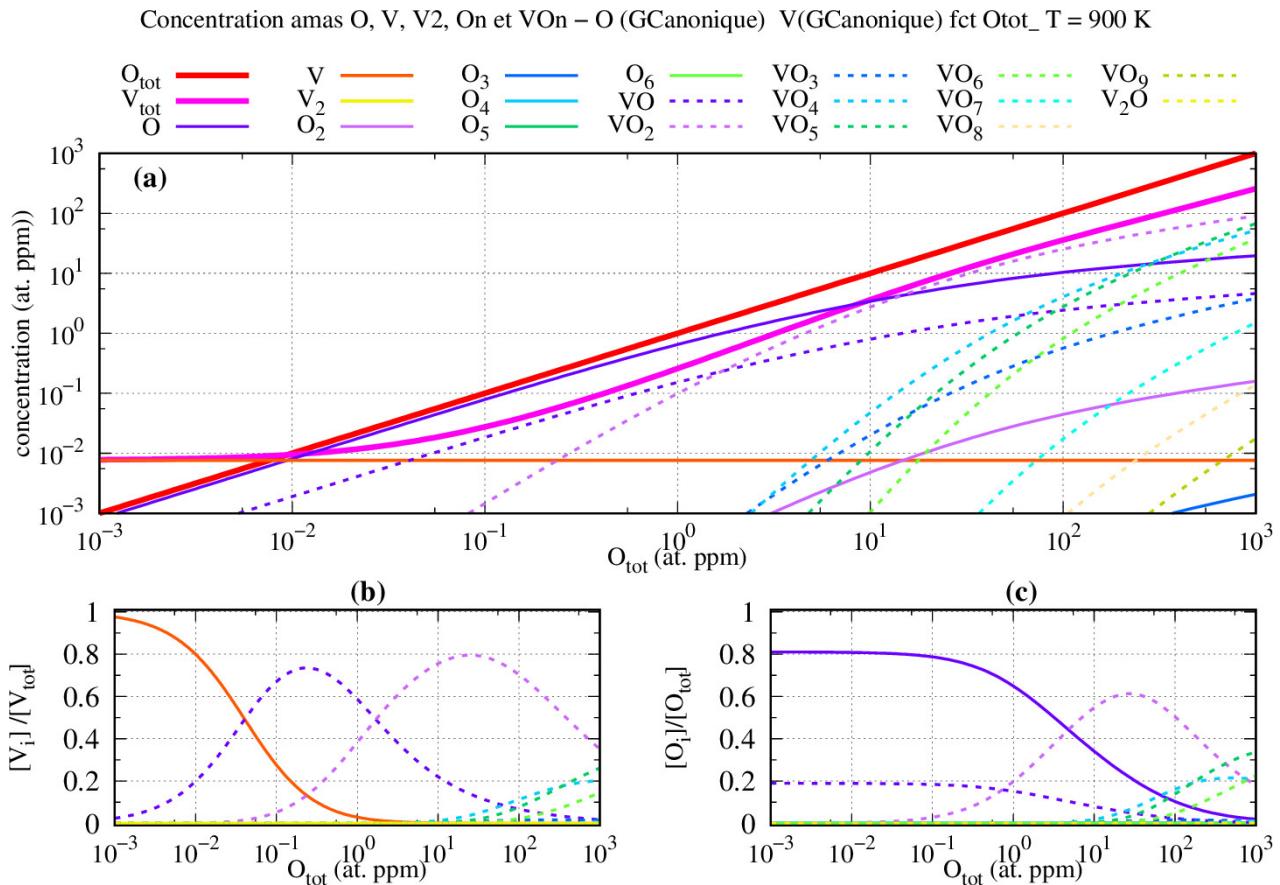


FIGURE 10.27 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 900$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.

Lorsque T dépasse de 900 K, un grand nombre d'amas ont des concentrations comprises entre 0.001 et 1000 ppm atomique, la plupart sont des amas VO_n (où $1 \leq n \leq 9$). Les principaux amas O_n sont l'oxygène isolé, O_2 et O_3 . L'analyse de la fraction de lacunes (figure

[10.27\(b\)](#)) montre que la majorité des lacunes est localisée dans différents amas en fonction de la concentration totale de O. En effet, pour une faible valeur de $[O_{tot}]$, les lacunes sont majoritairement des lacunes thermiques. Mais au fur et à mesure que la concentration en oxygène présent dans le métal augmente, la fraction de lacunes thermiques diminue au profit des lacunes au sein de VO et VO_2 mais dans une moindre proportion. Ainsi, lorsque la concentration totale d'oxygène est de 0.1 ppm atomique, la fraction de lacunes au sein des lacunes thermiques est d'environ 25%, celle au sein des amas VO est de 70% et enfin celle de l'amas VO_2 de seulement 5%. Puis, à des concentrations en O de l'ordre de 1 et 10 ppm atomique, la fraction de lacunes au sein de VO diminue, celle au sein de VO_2 augmente fortement et on voit apparaître des amas VO_4 , VO_5 et VO_6 . À la concentration totale de 1000 ppm atomique, les fractions en lacunes au sein des amas VO_2 , VO_4 , VO_5 et VO_6 sont respectivement de 37%, 20%, 27%, et 16%.

À 1500 K, ce sont les atomes de O isolés, les lacunes thermiques, les bi-lacunes, les amas O_n ($n = 2$ et 3) ainsi que les amas VO_n ($1 \leq n \leq 6$) et V_2O qui ont des concentrations non négligeables, voir la figure [10.28\(a\)](#). Le graphique représentant les fractions en lacunes (figure [10.28\(b\)](#)) nous montre que pour une concentration totale en oxygène inférieure à 1 ppm atomique, la fraction de lacunes thermiques est majoritaire. Lorsque $[O_{tot}]$ augmente, la fraction de lacunes thermiques diminue et les fractions de lacunes au sein des amas VO et VO_2 augmentent.

Pour finir, la majorité de l'oxygène est isolée (voir fractions en atomes O, présentés sur la figure [10.28\(c\)](#)) et au sein des amas VO pour une concentration totale de O comprise entre 1 ppb et 10 ppm. À partir de 10 ppm atomique, la fraction d'oxygène au sein des amas VO_2 augmente et devient environ égale à la fraction d'oxygène au sein de VO et des atomes O isolés.

b) Traitement canonique de l'oxygène

Nous avons considéré seulement 2 concentrations pour le traitement grand canonique : 10^{-2} et 10^2 ppm atomique d'oxygène, figures [10.29](#) et [10.30](#) respectivement.

Dans le cas où $[O_{tot}]$ est fixée à 10^{-2} ppm atomique, les concentrations des amas VO_n

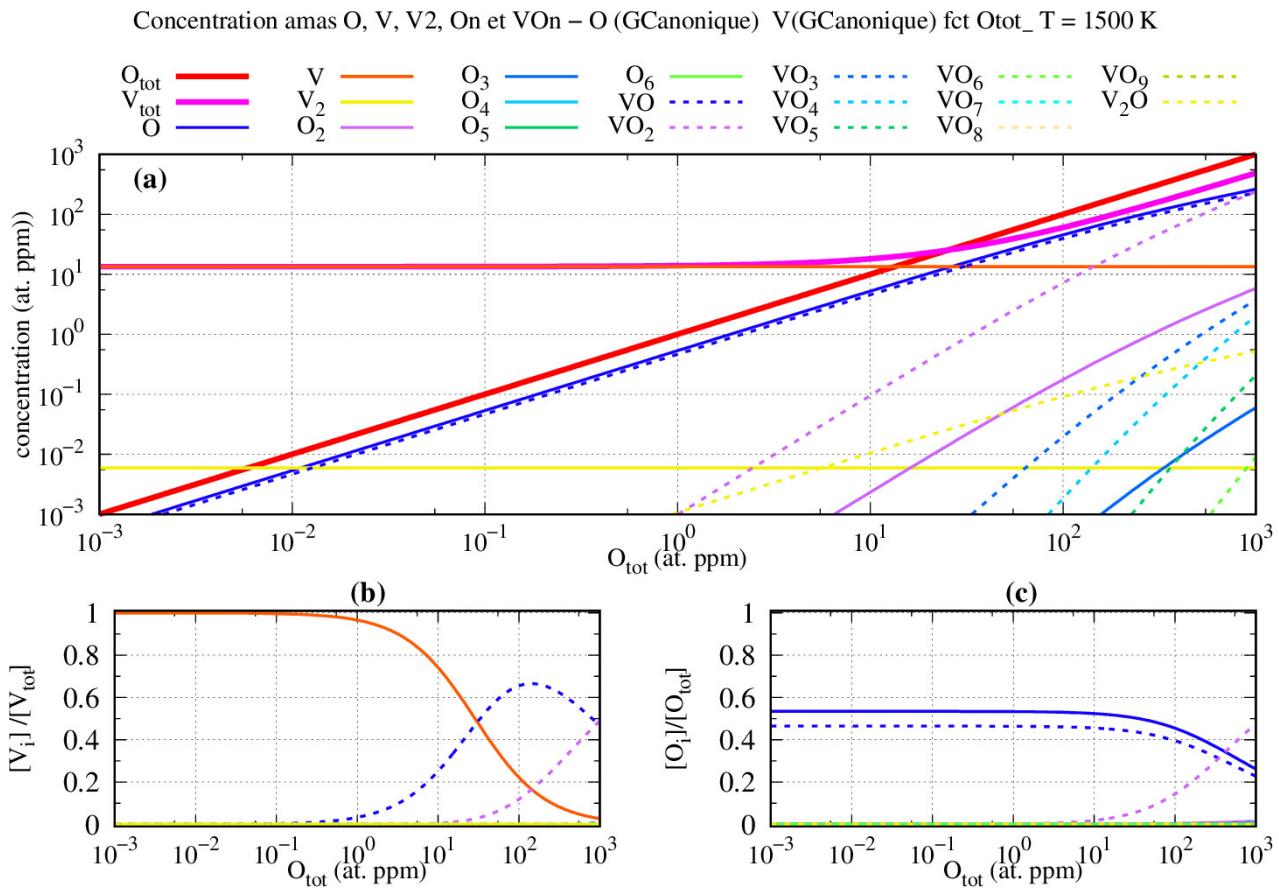


FIGURE 10.28 – (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 1500$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.

augmentent entre 300 et 500 K puis diminuent rapidement au-delà de 500 K, à l'exception des VO_2 et VO . La tendance pour les O_n est identique à celle des amas VO_n . À basse température, les lacunes sont majoritairement au sein des amas VO_5 et VO_6 . Lorsque la température augmente, la fraction de lacunes au sein des amas VO_5 et VO_6 décroît au profit des fractions en lacune des amas VO_2 et VO . Puis lorsque la température augmente au-delà de 700 K, la fraction de lacunes thermiques augmente, devient majoritaire aux alentours de 850 K et tend vers 1 à partir de 1200 K.

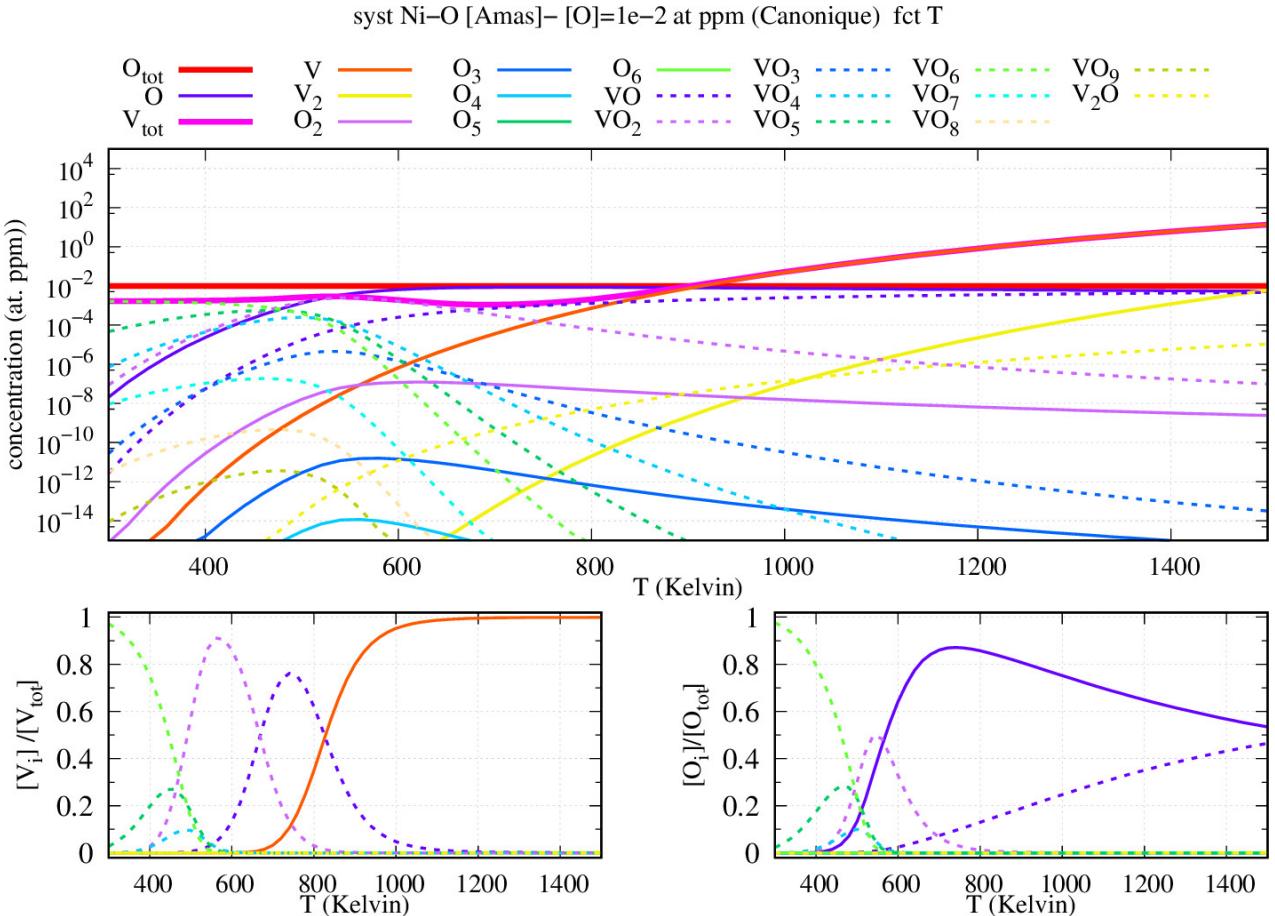


FIGURE 10.29 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant l’oxygène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température pour une concentration totale d’oxygène fixée à 1×10^{-2} at ppm.

Pour O (figure 10.29(c)), à faible température, la majorité des atomes O se situent au sein de l’amas VO_6 . Entre 400 et 600 K, nous pouvons voir que les atomes O se répartissent au sein des amas VO_5 , VO et une partie est isolée dans le système. Ensuite, la fraction d’oxygène isolé continue d’augmenter rapidement en même temps que la fraction de VO . Puis aux alentours de 700 K, la fraction d’oxygène isolé diminue au profit de celle au sein des amas VO .

À plus forte concentration totale d’oxygène fixée (figure 10.30), on note que les évolutions des différentes concentrations des amas sont similaires aux évolutions observées pour $[O_{tot}] = 10^{-2}$ ppm atomique, à ceci près que les évolutions sont étalées sur des gammes de températures

plus importantes : l'augmentation des concentrations des amas VO_n et O_n a lieu sur un intervalle de température allant de 300 K à 800 K, et leurs diminutions au-delà de 800 K semblent moins fortes. Cela s'observe également dans les graphiques des fractions en lacunes

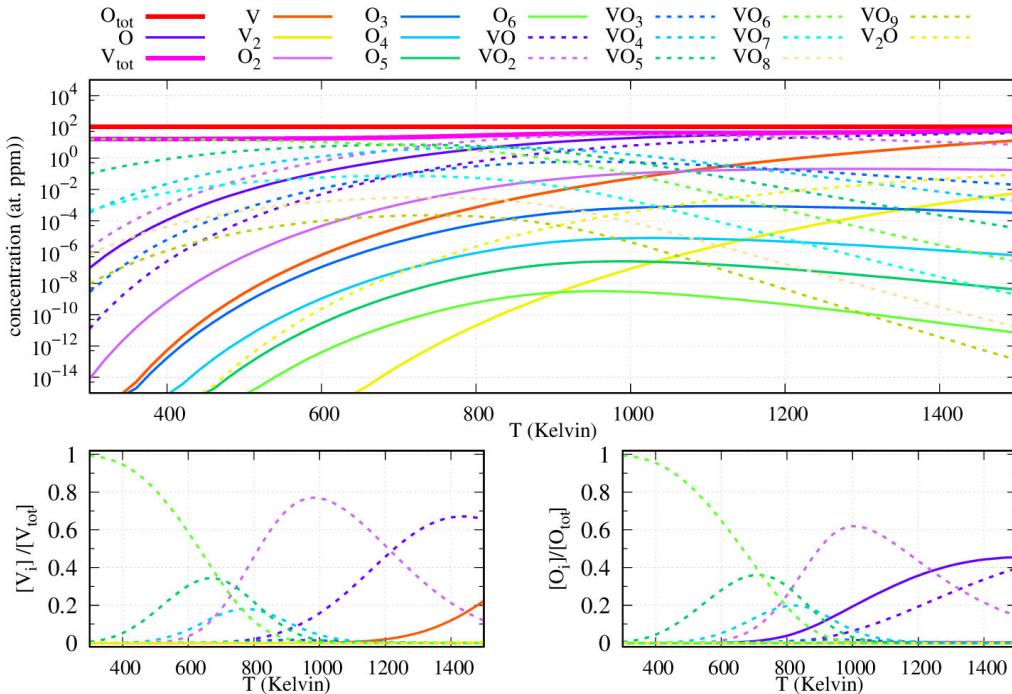


FIGURE 10.30 – Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'oxygène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'oxygène fixée à 1×10^2 at ppm.

et en oxygène des différents amas. Ainsi à haute température, la majorité des lacunes sont au sein des lacunes thermiques et des amas VO et VO_2 . Pour ce qui de l'oxygène, celui-ci est réparti entre les amas VO et VO_2 , et un peu plus de 20% se retrouvent isolés.

10.3 Discussion

Nous venons d'étudier de manière systématique chaque système binaire en traitant successivement les éléments H, C, N et O dans l'ensemble grand canonique et canonique. Plusieurs observations générales peuvent être faites à partir de ces résultats.

La première observation est déduite des différentes figures représentant la concentration totale de l'élément X considéré et la concentration totale de lacunes en fonction de la température et pour différentes valeurs du potentiel chimique, figures 10.3, 10.11, 10.18 et 10.25. Sur chacune d'elles, nous avons tracé trois séries de résultats : la première où nous obtenons une concentration totale en X de 10 at. ppm à 1800 K, une seconde où elle est de 10^3 at. ppm à 1800 K et une dernière de 10^6 at. ppm à 1000 K (cas limite, précipitation). Les courbes de concentrations totales de lacunes associées y sont également représentées. Afin de mettre en évidence quantitativement l'influence des impuretés sur la concentration totale en lacune, nous avons choisi de représenter sur la figure 10.31 le rapport de fractions des concentrations totales de lacunes obtenues pour une concentration totale en X de 1000 ppm sur celles calculées à une concentration totale en X de 10 at. ppm (notée $R_V(10^3/10 \text{ at. ppm})$). Cette

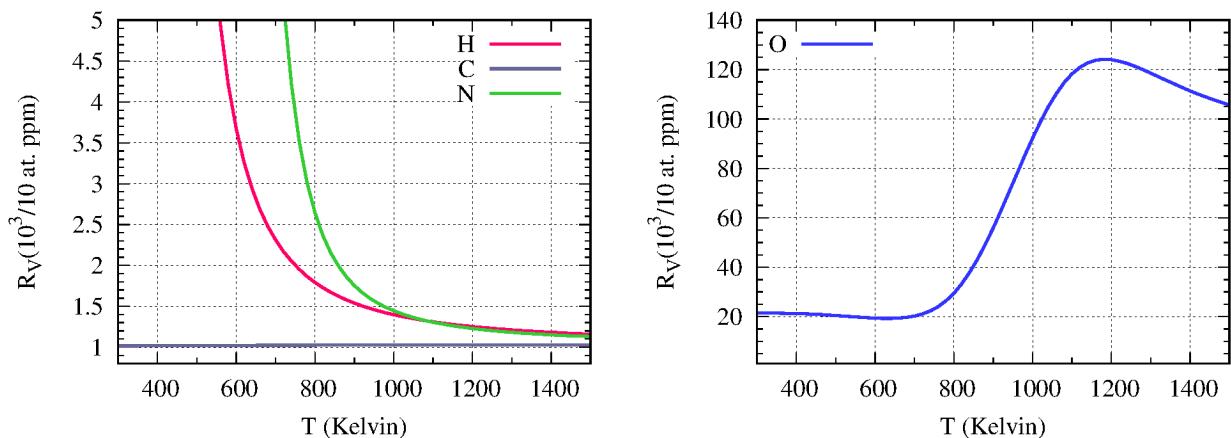


FIGURE 10.31 – Évolution du rapport des fractions de concentrations totales de lacunes (R_V) lorsque la concentration totale en H, C, N et O est de 1000 sur celles de 10 at. ppm en fonction de la température.

grandeur permet d'analyser l'effet de la température sur la proportion de lacunes formées pour différentes concentrations en X.

Nous allons commencer par discuter des cas de H et N. Nous constatons que R_V diminue rapidement en fonction de la température et atteint une valeur comprise entre 1.2 et 1.3, lorsque la température est de 1500 K. Une concentration totale plus élevée de H ou N conduit

donc à des concentrations totales de lacunes plus grandes aux basses températures. Ainsi, aux basses températures, lorsque les concentrations totales de H et de N sont faibles, la concentration totale de lacunes est du même ordre de grandeur que la concentration de lacunes thermiques (C_{therm}) alors que dans le cas où les concentrations totales de H et N sont fortes, les concentrations totales de lacunes sont très nettement supérieures à la concentration de lacunes thermiques. Cependant, lorsque la température augmente, la concentration de lacunes thermiques augmente progressivement jusqu'à être plusieurs ordres de grandeurs supérieures aux concentrations des amas VH_n et VN_n , même dans les cas où les concentrations totales en H et N sont élevées, R_V tend alors vers 1. Pour ces deux espèces, on favorise la formation de défauts, mais pour des concentrations qui restent faibles.

Pour le carbone, la fraction en lacune R_V est cette fois-ci quasiment constante et est égale à 1. $C[V_{therm}]$ est ainsi toujours supérieure à la concentration de n'importe quel amas VC_n et ceci, même dans le cas où la concentration totale de C est élevée et à basse température, $R_V \approx 1$ sur toute la gamme de températures considérées.

Le cas le plus intéressant est finalement l'oxygène. On constate que R_V est grand, environ égal à 20, pour des températures comprises entre 300 et 700 K, puis augmente jusqu'à atteindre un maximum aux environs 125 vers 1200 K. Ce qui est l'évolution inverse des cas précédents. L'effet simultané de la concentration totale en O et de la température est ici très fort. L'augmentation de R_V à partir de 800 K correspond à la température à partir de laquelle la fraction de lacunes thermiques, dans le cas où $[O_{tot}] = 10$ at. ppm, augmente, et où l'on observe une dissolution des amas VO_n pour les faibles concentrations de O. Au-delà de 1200K, on observe une diminution de R_V , température qui coïncide avec l'augmentation de la fraction de lacunes thermiques par rapport aux autres amas lorsque $[O_{tot}] = 10^3$ at. ppm.

Peut-on comparer nos résultats, d'une part avec ceux de la littérature théorique et les observations expérimentales d'autre part ? On trouve principalement des résultats sur l'hydrogène, que ce soit pour les résultats théoriques, ou les données expérimentales.

Des observations par microscopie électronique à balayage d'échantillons de nickel exposés à une pression d'hydrogène de 5 GPa à 800 °C réalisées par Osono *et. al.* [178], puis recuits sous vide, ont montré la formation de cavités. La présence de ces cavités a été au début attribuée à

la décomposition de précipités d'hydrure lacunaire ordonné de structure $L1_2$. Mais Fukai[?] a mis en évidence dans le cas du nickel et du palladium, que la formation de ces cavités obtenues dans des conditions extrêmes de pression en H_2 était un processus réversible. Il a donc été suggéré que ce mécanisme de formation de lacunes surabondantes (*Super Abundant Vacancy*, SAV) avait pour origine la formation d'amas V_nH_m .

Des calculs (obtenus au moyen de d'une approche de type SCCE, *Self-consistent cluster-embedding*) réalisés par Meyer [?] et Zheng [179] ont permis de montrer qu'il était en effet possible d'envisager la formation d'amas VH_6 . Dans ce travail, ils ont montré que la formation d'amas VH_6 est énergétiquement plus favorable qu'une lacune seule et 3 molécules H_2 isolées. Ces premiers résultats d'interaction ont été récemment confirmés par des calculs *ab-initio*, par plusieurs équipes [81, 180, 65, 64]. L'interaction entre l'hydrogène et les lacunes, pour former des agrégats, permet donc bien d'expliquer l'augmentation de la concentration de lacunes grâce à la formation des amas VH_n .

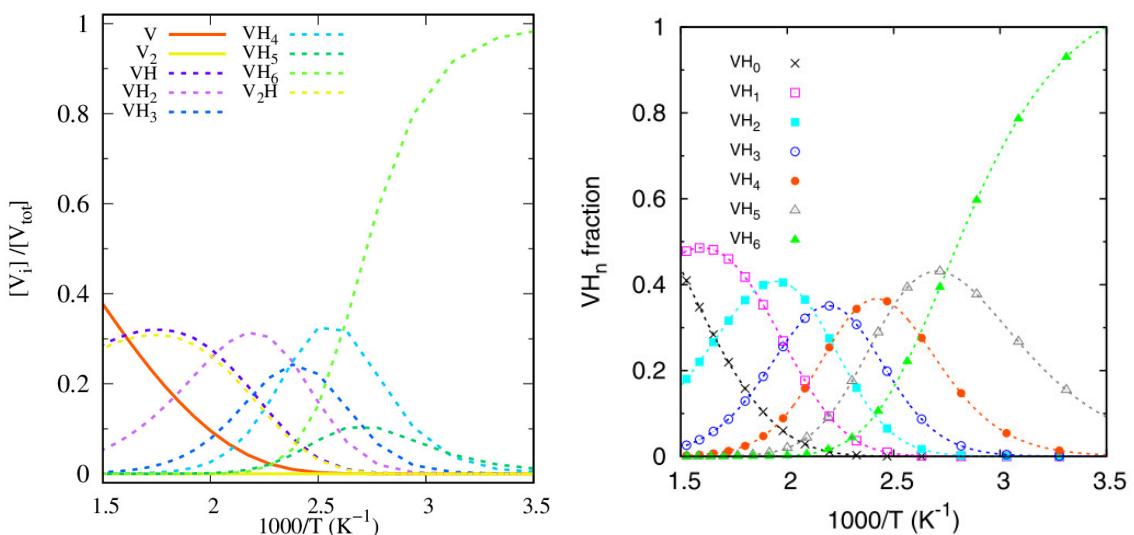


FIGURE 10.32 – Évolution de la fraction de lacunes des différents amas VH_n obtenue avec le modèle LTE (gauche) et obtenue par Wang *et. al.* (droite) pour une concentration totale de H fixée à 10^3 at. ppm.

En particulier, attardons-nous sur les travaux réalisés par Wang et Tanguy [181, 153]

sur l'étude de l'influence des amas VH_n sur la concentration de lacunes. De ce travail, il a été reporté une distribution de lacunes globalement similaire à celle que nous obtenons avec l'application du modèle *LTE*, comme on peut le voir sur la figure 10.32. Quelques différences peuvent être observées, comme l'amplitude de la fraction de lacunes au sein des amas VH_5 aux alentours de $1000/T = 2.75K^{-1}$, dont la valeur obtenue par Wang est plus importante que celle obtenue avec le modèle *LTE*.

Ces résultats et les nôtres indiquent que l'interaction observée entre l'hydrogène et la lacune serait à l'origine du processus de formation de cavités qui pourrait participer à la fragilisation assistée par H dans Ni. Ces résultats confortent l'hypothèse que la présence de cavités résultent de l'agrégation d'amas VH_n au sein des systèmes métalliques, bien que le mécanisme de ségrégation reste à déterminer. En outre, cette formation ne conduit pas à un effet visible sur la solubilité de H dans Ni, celui-ci reste préférentiellement dans les sites octaédriques.

Pour l'azote, les concentrations d'amas VN_n et V_2N sont élevées à basse température lorsque $[N_{tot}]$ est élevée. Cette similarité entre N et H nous permet de supposer que l'azote devrait entraîner un phénomène de *SAV*, au même titre de l'hydrogène. On peut là aussi dire que N est localisé dans les sites d'insertion.

Dans le cas du carbone, nous avons constaté que même pour des concentrations élevées de C, les concentrations de lacunes au sein des amas VC_n et V_2C étaient négligeables pour les basses et hautes températures. Nous pouvons alors supposer qu'il n'y a pas de phénomène de *SAV* induit par le carbone, qu'il n'y a pas de formation d'amas. Les résultats sur ces trois cas confirment ce que nous avons obtenus lors de l'étude des mécanismes de diffusion : une description du processus de diffusion par un mécanisme interstitiel est suffisant pour décrire ces trois espèces.

Nous terminerons par le cas de l'oxygène. Nous avons vu que la fraction de lacunes des amas VO_n est importante lorsque $[O_{tot}]$ est élevée et ceci quelle que soit la température. On peut dire que nous avons non seulement un effet de *SAV* induit par l'oxygène qui est attendu, mais et aussi que l'atome de O peut ne pas être considéré comme un atome interstitiel.

10.4 Cas des ternaires

Pour terminer ce travail, nous présentons ci-dessous l'effet de la présence des interactions entre l'oxygène et un second élément interstitiel X (X=H, C ou N) sur les concentrations totales en O, X et lacune. L'objectif est de répondre à la question : la présence de H, C ou N peut-elle modifier la solubilité de O dans Ni (et réciproquement) ? Nous avons donc appliqué le modèle *LTE* en y incluant les amas OX , VOX , O_2X et VO_2X pour étudier les ternaires $Ni - O - X$. Seul, le cas canonique pour O et X et grand canonique pour la lacune sera présenté.

10.4.1 Cas du système ternaire $Ni - O - H$

Pour le système ternaire $Ni - O - H$, nous avons considéré deux concentrations totales en $[O_{tot}]$, $[H_{tot}]$ différentes : (1, 1) et (10^{-3} , 500) ppm atomique. Les résultats sont présentés sur les figures 10.33 et 10.34. Pour le premier couple de concentrations où $[O_{tot}] = 1$ et $[H_{tot}] = 1$ (figure 10.33) on remarque qu'à basse température, l'oxygène est majoritairement au sein des amas VO_n et l'hydrogène est principalement isolé (en site octaédrique). Lorsque la température augmente, la fraction d'oxygène isolé augmente progressivement et devient équivalente à la fraction d'oxygène dans les amas VO_n . Ces résultats sont identiques aux résultats obtenus dans le cas des binaires : les résultats sur les fractions en lacunes, oxygène et hydrogène (figures 10.33) suivent les mêmes tendances que précédemment observées. Toutefois, les concentrations des amas VOH et VO_2H sont supérieures à la concentration des amas VH_n lorsque la température est inférieure à 900 K mais demeurent inférieures à celles des amas H_n ($2 \leq n \leq 6$), quelque soit la température. La concentration des amas VO_n est supérieure aux concentrations de VOH et VO_2H (qui ne dépassent pas les valeurs de 10^{-4} ppm atomique). La fraction de lacunes au sein des amas VO_n est majoritaire jusqu'à 800 K, mais devient minoritaire au-delà (la concentration des amas VO_n est constante, la diminution de la fraction de lacunes au sein des VO_n provient de l'augmentation de la concentration de lacunes thermiques). Les fractions en oxygène au sein des amas VOH , VO_2H , OH et O_2H sont toutefois négligeables par rapport à celles des amas VO_n et de O isolé. Pour les fractions

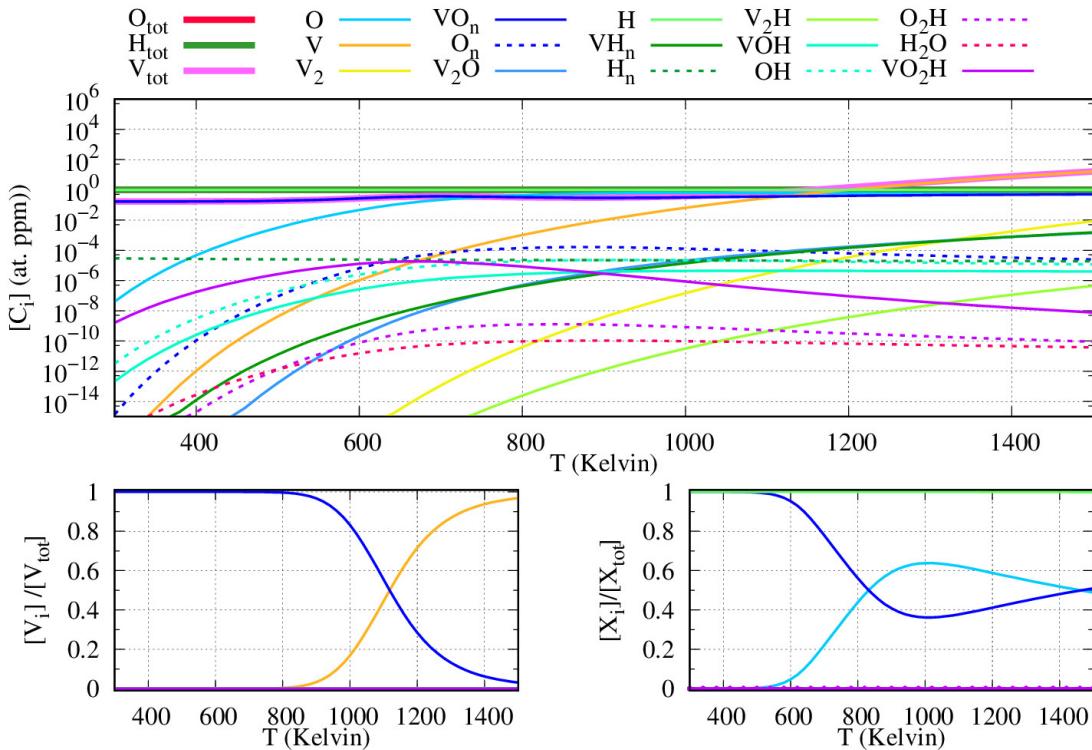


FIGURE 10.33 – (a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[H_{tot}] = 1$ at. ppm et $[O_{tot}] = 1$ at. ppm. Les fractions en lacunes au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et H (c).

de H au sein des amas VOH , VO_2H , OH et O_2H , elles sont aussi négligeables par rapport à la fraction d'hydrogène isolé. Les amas VO_n favorisent donc faiblement le piégeage d'atome de H.

Ces observations restent valables lorsque $[H_{tot}] \approx [O_{tot}]$, pour un intervalle de concentration variant de 10^{-3} à 10^3 ppm atomique.

Pour observer un effet, nous devons nous placer dans un cas particulier (voir figure 10.34), où la concentration en oxygène est faible et celle en hydrogène est forte ($[H_{tot}] = 500$ ppm atomique et $[O_{tot}] = 10^{-2}$ ppm atomique). Dans ce cas, la fraction de lacunes au sein de l'amas VO_2H atteint environ 10% aux alentours de 500 K, puis redouble négligeable lorsque la température augmente. De même, les amas VH_n représentent un peu moins de 20% de la concentration totale de lacunes vers 800 K mais cette proportion diminue ensuite car la

fraction de lacunes thermiques augmente progressivement avec la température. La quantité de

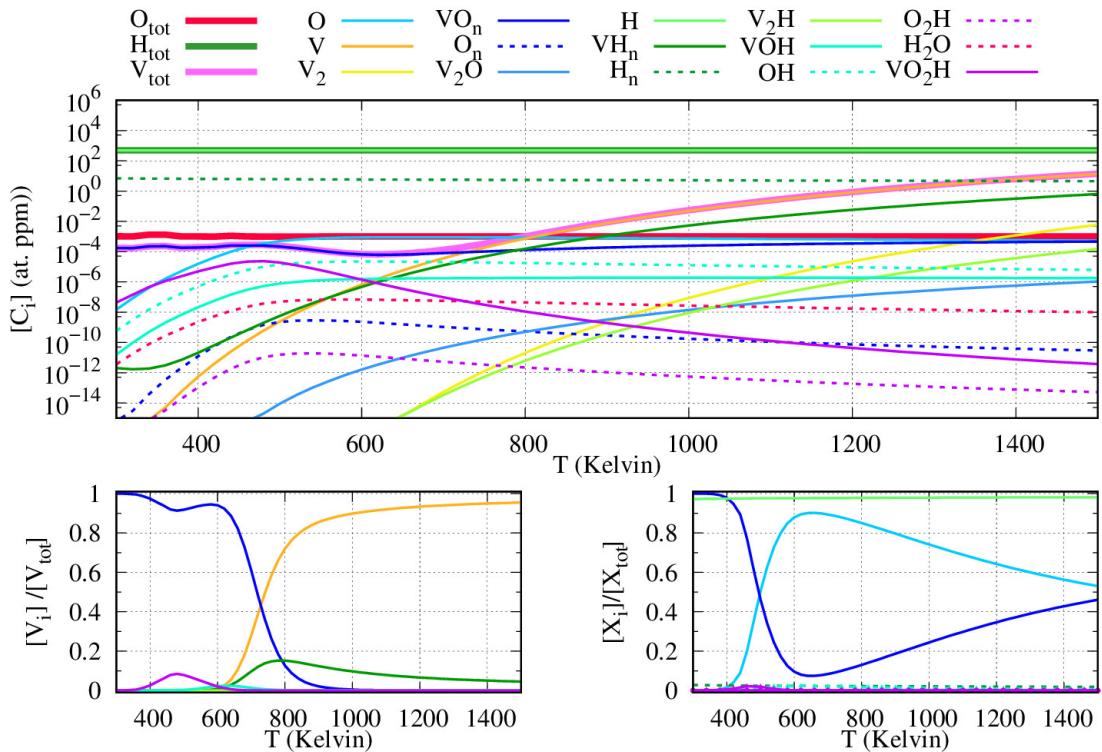


FIGURE 10.34 – (a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[H_{tot}] = 500$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-3}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et H (c).

lacunes au sein des amas VO_n est nettement supérieure à celle au sein des amas VH_n pour des températures inférieures à 800 K ce que nous avions vu précédemment : l'oxygène en interagissant fortement avec Ni va toujours avoir tendance à former des amas. Le phénomène de SAV induit par H est donc très faible face à la SAV générée par l'oxygène. Concernant l'impact des interactions entre O et H, celles-ci n'entraînent pas d'augmentation de la concentration totale en O et en H. Les amas majoritaires pour l'oxygène et l'hydrogène restent respectivement les amas VO_n et O isolé, et H isolé.

10.4.2 Cas du système ternaire $Ni - O - C$

Nous allons maintenant traiter le cas du système ternaire $Ni - O - C$. Nous avons étudié l'évolution des concentrations des amas VO_n , O_n , V_2O , VC_n , C_n , V_2C , OC , O_2C , VOC et VO_2C , pour des valeurs de concentrations totales C et O variant de 10^{-3} à 10^3 ppm atomique. Nous avons représenté ici seulement l'évolution de la concentration des amas en fonction de la température pour $[C_{tot}] = 10^2$ ppm atomique et $[O_{tot}] = 10^{-3}$ ppm atomique sur la figure 10.35.

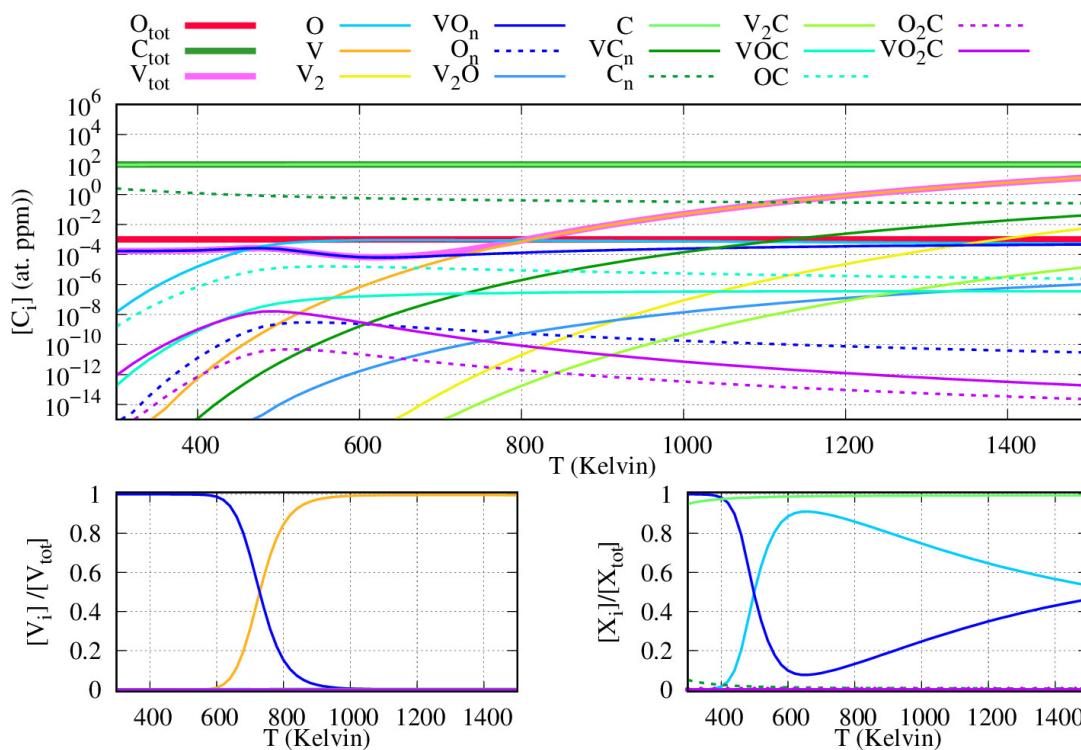


FIGURE 10.35 – (a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[C_{tot}] = 10^2$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-3}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et C (c).

On remarque que les concentrations des amas OC , O_2C , VOC et VO_2C sont supérieures à la concentration des amas VC_n pour des températures inférieures à 500 K mais elles restent inférieures à la concentration des amas C_n . Les résultats sur les fractions en lacunes et carbone,

représentées sur la figure 10.35, indiquent clairement que les quantités relatives d'amas VOC et VO_2C sont négligeables.

Pour des valeurs de concentrations totales $[C_{tot}]$ plus élevées et $[O_{tot}]$ du même ordre de grandeur, on constate toujours la même chose : les interactions entre O et C facilitent la formation d'amas OC , O_2C , VOC et VO_2C au sein du système en température, mais les interactions ne sont pas suffisamment fortes pour que les concentrations de ces amas atteignent des ordres de grandeur que les concentrations de C isolés, ou de C_2 qui sont les formes du carbone majoritaires. L'effet des interactions entre O et C est donc marginale et n'entraîne pas de modification de solubilité de O et C.

10.4.3 Cas du système ternaire $Ni - O - N$

Nous terminons avec le ternaire $Ni - O - N$. Nous avons représenté un seul cas dont le couple de concentration totale ($[O_{tot}]$, $[N_{tot}]$) est égale à $(10^{-2}, 10^2)$ ppm atomique, sur la figure 10.36.

Dans ce cas extrême, les concentrations des amas VO_2N et VON sont supérieures à celles des amas VN_n pour des températures inférieures à 800 K. Au-delà de cette température, $[VN_n]$ devient supérieure aux concentrations $[VO_2N]$ et $[VON]$, et tend vers celle des amas N_n à 1500 K (N isolé). La concentration de ON , quant-à-elle, est supérieure à la concentration des amas O_n , mais reste inférieure à celles des amas VO_n . Pour ce qui est de la concentration $[O_2N]$, elle est inférieure à celle des amas O_n (paire O_2) sur toute la gamme de température. Concernant les fractions en lacunes, nous remarquons qu'aux alentours de 500 K, la fraction de lacunes au sein de VO_2N atteint 20%, puis diminue lorsque la température augmente d'avantage. On peut aussi remarquer que vers 700 K, 10% des lacunes sont au sein de l'amas VON , mais sa fraction de lacunes diminue et tend vers 0 au-delà de cette température.

À propos de la fraction d'oxygène au sein des amas, nous constatons que l'oxygène au sein de VO_2N a une fraction maximale d'environ 10% vers 500 K (ligne magenta avec les symboles \blacktriangle , figure 10.36). La fraction d'oxygène au sein des amas VON , ON et O_2N ne sont pas visible sur la figure des fractions en espèces mais nous pouvons voir à partir du graphique 10.36(a) que la concentration des amas VON et ON sont simplement d'un ordre de grandeur

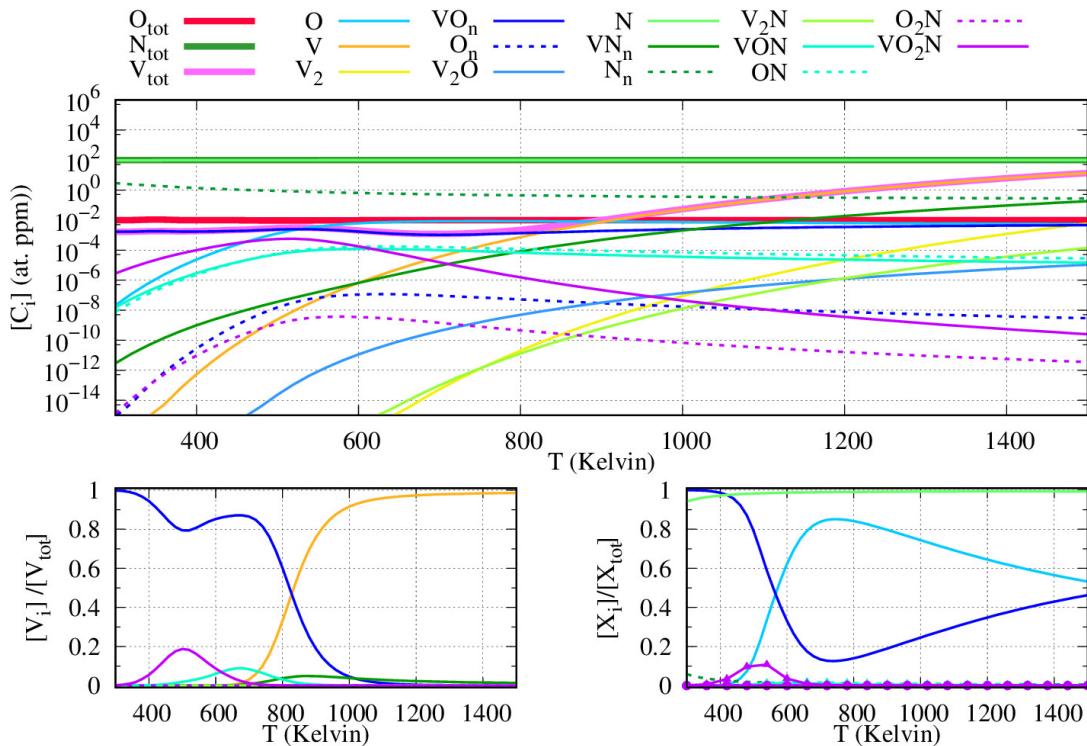


FIGURE 10.36 – (a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[N_{tot}] = 10^2$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-2}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et N (c).

inférieur à la concentration des amas VO_n entre 500 et 800 K (puis 2 ordres de grandeur au delà de 800 K). La tendance des fractions en oxygène des amas O_n et VO_n est identique aux cas du binaire $Ni - O$ traité précédemment. Enfin, concernant l'fraction d'azote au sein des différents amas, il peut être constater que N isolé (en site octaédrique) constitue la majorité de l'azote présent et l'ensemble des amas contenant des atomes N ont une fraction négligeable par rapport à N isolé.

D'autres couples de valeurs de concentrations totales ($[O_{tot}], [N_{tot}]$) ont été étudiés, mais les observations pouvant être formulées les concernant sont sensiblement identiques à celles rapportées pour le cas décrit ici.

10.4.4 Discussion

Nous venons de discuter, pour les différents systèmes ternaires étudiés, des effets des interactions $O - H$, $O - C$ et $O - N$ sur les concentrations des amas mixtes en fonction des concentrations $[O_{tot}]$, $[C_{tot}]$ et $[N_{tot}]$. Nous constatons dans les 3 systèmes ternaires que les concentrations des amas VOX et VO_2X sont plus importantes que la concentration de VX_n à basse température. Les fractions en lacunes au sein des amas VOX et VO_2X sont néanmoins très inférieures à la fraction de lacunes au sein des amas VO_n à basse température et à la fraction de lacunes thermiques à haute température. Dans le cas extrême où la concentration totale de X est de 3 ou 4 ordres de grandeur supérieure à la concentration totale d'oxygène, il est possible de former des amas VOX et VO_2X (représentant au mieux de 10 à 20 % de la fraction de lacunes et en oxygène) et sur un intervalle restreint de température. Il peut alors être déduit pour l'oxygène que la présence de H, C ou N n'a aucune influence sur sa solubilité (et réciproquement).

10.5 Conclusion

Pour conclure, dans ce chapitre, nous avons utilisé un modèle thermodynamique pour analyser la stabilité en température des différents agrégats qui avaient été caractérisés par DFT dans le chapitre précédent.

Nous avons obtenu plusieurs résultats. Tout d'abord, nous avons montré que le carbone se trouve essentiellement sous forme d'atome isolé dans le nickel, et que sa présence ne modifie pas la concentration en défauts ponctuels. De même, on a vu que H et N se retrouvent principalement aussi sous forme d'atomes isolés dans le métal, mais nous avons vu que leurs présences conduisent à la formation d'un phénomène de SAV, en particulier à basse température. Enfin dans le cas de l'oxygène, nous avons trouvé qu'il devait former facilement des amas, de natures et compositions différentes, et que leurs quantités dépendaient très fortement des concentrations totales d'oxygène et donc des conditions expérimentales. On peut donc dire que l'oxygène est une espèce hybride dans le sens où il est en "substitution" (amas) et interstitiel en même temps.

Les résultats obtenus ensuite pour les systèmes ternaires $Ni - O - H$, $Ni - O - C$ et $Ni - O - N$ permettent de confirmer que la présence de H, C ou N ne modifient pas la stabilité des amas d’oxygène. Un léger effet peut cependant être observé dans le cas des systèmes ternaires $Ni - O - H$ et $Ni - O - N$ lorsque la concentration totale d’hydrogène ou d’azote est significativement plus grande (10^4) que celle d’oxygène.

Au-delà de ces résultats obtenus pour les systèmes binaires et ternaires, une remarque peut être formulée concernant la précision et la pertinence du modèle *LTE* et des paramètres employés. Comme nous l’avons vu dans la section 10.1, l’utilisation de ce modèle nécessite un échantillonnage de l’espace des configurations, des énergies des différentes configurations retenues et de leurs multiplicités géométriques. Cet échantillonnage a été effectué dans ce travail de manière méthodique mais arbitraire dans la mesure où nous avons d’abord considéré les amas de plus petites tailles (éléments isolés, les lacunes et les paires X_2 , XY , VX et V_2), puis, nous avons déterminé les énergies de liaison des différentes configurations des paires afin de prendre en compte des amas plus gros (X_n , VX_n , O_2X et VO_2X). Cette approche est assez efficace, mais a nécessité d’écarter des configurations *supposées* peu favorables ou instables (pour des raisons de temps). Il y a donc un risque de n’avoir pas pris toutes les configurations les plus intéressantes. Une approche basée sur un Hamiltonien de paires (basés sur un nombre réduit de configuration, comme cela a été fait pour H [181]) aurait pu être mise en œuvre. Cependant, ces approches ne peuvent pas prédire les différentes configurations qui présentent un réarrangement atomique important (à la suite de l’étape de relaxation), ce qui est aussi une limitation

CHAPITRE 10 – CALCULS

DES CONCENTRATIONS :

APPROCHE LTE –

Chapitre 11

Conclusions et perspectives

Sommaire

11.1 Conclusions	308
11.2 Perspectives	310

CHAPITRE 11 –
CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES –

11.1 Conclusions

Nous nous étions fixés comme objectif au cours de cette thèse d'étudier la solubilité et la diffusion de différentes espèces (H, C, N et O) en solutions dans les alliages à base de nickel. Nous étions partis sur l'idée d'évaluer l'impact de la présence simultanée d'éléments (H-O, C-O et N-O).

Pour essayer de répondre à cette question, nous avons, dans la première partie, étudié à l'échelle atomique l'insertion de ces éléments dans le nickel cfc (en position interstitielle ou substitutionnelle). Dans ce manuscrit, nous avons présenté une étude complète de l'insertion et de la diffusion de l'hydrogène, carbone, azote et oxygène en insertion. Les résultats sont comparés à ceux de l'hydrogène. Nous avons d'abord montré que les 4 éléments interstitiels occupent préférentiellement les sites octaédriques au sein du nickel. En étudiant finement l'insertion, nous avons réussi à identifier, comme dans le cas de l'aluminium, un nouveau site d'insertion stable (noté M) au sein des structures cfc. Ce site est stable pour l'azote et le carbone, mais ne l'est pas pour l'hydrogène et l'oxygène. Nous avons également montré que dans le cas du carbone, le site tétraédrique était (élastiquement) instable. En nous basant sur les propriétés électroniques, les propriétés magnétiques, les transferts de charges et les dipôles élastiques, nous avons expliqué la raison pour laquelle les sites o sont plus stables que les autres. Nous avons pu quantifier les effets de distorsion locale (volumes de Voronoï) et les différencier des effets de distorsion à longue portée (volumes de formation et dipôles élastiques). La concurrence entre les effets élastiques et électroniques montre une forte interaction entre les atomes interstitiels et les atomes de nickel environnants, en particulier pour les atomes C et O.

De cette étude, nous avons ainsi constaté que l'hydrogène et l'oxygène d'une part, et que le carbone et l'azote de l'autre, présentent des comportements similaires. En étudiant différentes grandeurs (volumes, transferts de charges, dipôles élastiques, etc.) nous avons montré que les effets locaux étaient importants lors de l'insertion, sauf dans le cas de l'hydrogène. Alors que H s'insère facilement dans le réseau, il ne modifie que très peu les propriétés du système. Dans le cas de l'oxygène, nous retrouvons le fait que les résultats issus des simulations ne présentent

pas un très bon accord avec les observations expérimentales.

À partir de ces résultats, nous avons étudié les processus élémentaires de diffusion en supposant que H, C, N et O diffusent de sites stables en sites stables, via les sites interstitiels. L'ensemble des mécanismes de diffusions élémentaires de chaque élément ont été considérés et traités méticuleusement. L'utilisation d'une approche multi-sites, nous a permis de calculer les coefficients de diffusion de ces différentes espèces et nous les avons comparés aux données expérimentales. Dans le cas de H, C et N, nous constatons que l'accord entre la théorie et l'expérience est remarquable, ce qui nous permet de déduire que ces éléments sont très probablement en insertion et ne formant pas d'amas. De nouveau, dans le cas de l'oxygène, nous observons un fort désaccord entre les données calculées et expérimentales. Nous en déduisons que le processus décrit par la théorie et la réalité ne peuvent pas correspondre, ce qui laisse supposer que l'oxygène n'est probablement pas majoritairement un élément isolé en site interstitiel.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la formation de lacunes surabondantes et la propension qu'ont les éléments étudiés à former des amas (agrégats de X avec ou sans lacune). Il a été montré dans le cadre d'une étude précédente, dans le cas de l'hydrogène, qu'il était possible de former des agrégats lacunes-hydrogène. Nous avons donc étudié la formation d'un ensemble très grand d'amas de type V_nX_p (où X=H, C, N et O). Pour y arriver, nous avons utilisé une approche basée sur un modèle *LTE*, qui a été paramétré par des énergies obtenues à l'échelle atomique.

Dans le cas de H nous avons retrouvé les résultats de la littérature, où l'on constate que la formation d'amas de type VH_n est attendue. Dans le cas de N, nous constatons que la formation de quelques amas VN_n faiblement saturé ($n=2, 3$) est prédict par le modèle et devrait donc être présent à basse température. Pour le carbone, la plupart des configurations considérées ne sont pas favorables, il ne devrait donc pas y avoir une formation notable d'amas VC_n . Le cas de l'oxygène est de nouveau le cas le plus intéressant. En effet, nous avons montré que la formation d'agrégats de plusieurs natures (O_n et VO_n) est possible. En utilisant un modèle *LTE*, nous constatons pour H, C et N, que la formation d'amas ne change pas la solubilité de l'élément, c'est-à-dire que ce sont des espèces qui sont préférentiellement

isolés au sein du réseau, alors que dans le cas de l'oxygène, les amas devraient être la forme prépondérante. Ces résultats sont donc en accord avec les résultats de la première partie dans laquelle nous avons reproduit les coefficients de diffusion de C, N et H de manière effective, contrairement à O où un désaccord est obtenu.

Nous terminons ce manuscrit par l'étude des interactions entre l'oxygène et un autre interstitiel, afin de savoir si leurs présences sont susceptibles de modifier la solubilité de O et si les interactions avec O modifient la forme préférentielle de cet autre interstitiel. Nous obtenons que les interactions X-O (où X=H, C ou N) sont faibles et ne modifient que marginalement la solubilité de O et de X dans Ni. En effet, en faisant abstraction du premier défaut contrôlant les concentrations totales de lacunes (VO_n) et des différents éléments (H, C et N isolés), les amas VO_nX et O_nX impactent la population de lacune à basse température et la population en O et X à haute température. Les interactions entre l'oxygène et un autre interstitiel constituent alors un effet qui peut être qualifié du second ordre.

11.2 Perspectives

L'ensemble des objectifs fixés initialement au début de la thèse n'ont pas été atteints dans le temps qui nous était imparti. En particulier, nous n'avons pas réussi à reproduire le coefficient de diffusion expérimental de l'oxygène dans Ni. Dans le cas de H, C et N, nous avons vu que notre description basée sur la seule considération de l'élément isolé en site d'insertion s'avérait largement satisfaisante. Un modèle ne prenant en compte que les mécanismes de sauts atomiques entre des sites interstitiels pour l'oxygène ne permet pas de reproduire son coefficient de diffusion. Nous avons vu qu'à haute température, l'oxygène devait se trouver sous forme d'agrégats. Pour répondre à notre question, nous pourrions étudier la migration par amas de l'oxygène, en utilisant une approche de type *SCMF*. Nous n'avons pas pu inclure ces résultats dans cette thèse, mais nous avons déjà commencé à apporter un début de réponse à cette question. Nous avons commencé l'étude à l'échelle atomique de la diffusion des amas VX dans les 3 cas qui nous intéressent, *i.e.* VC , VN et VO . Une des perspectives serait donc de terminer ce travail et d'utiliser ces résultats pour étudier le transport. Quand nous

aurons pu répondre à ce problème, il serait intéressant de regarder la diffusion et la ségrégation aux joints de grains de l'oxygène et des lacunes. En effet, des études expérimentales [?] [?] montrent que la formation d'oxyde au niveau des joints de grains entraîne une fragilisation intergranulaire conduisant à une augmentation de la fissuration intergranulaire.

Également, il serait intéressant d'étudier l'influence du carbone sur la formation de cavités aux joints de grains. Des observations expérimentales réalisées par Bricknell *et. al.* [182] et plus récemment par Pérusin *et. al.* [?] rapportent un phénomène de germination de cavités au niveau des joints de grains à partir des lacunes accompagnées d'oxygène mais uniquement à partir d'une concentration minimale de carbone d'environ 5 at. ppm. En dessous de cette teneur minimale la formation de ces cavités n'est pas observée ce qui laisse supposer un comportement de l'interaction entre O et C différent de celui déterminé dans le volume de nickel.

CHAPITRE 11 –
CONCLUSIONS ET
PERSPECTIVES –

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Énergies de phases de références de H, C, N et O

Sommaire

A.1 Énergie de Helmholtz des phases de référence	316
--	-----

CHAPITRE A – ÉNERGIES
DE PHASES DE
RÉFÉRENCES DE H, C, N

A.1 Énergie de Helmholtz des phases de référence

Nous avons cherché à déterminer les énergies des états de références des différentes espèces utilisées dans ce travail. Concernant le nickel, l'état de référence considéré dans nos travaux est le nickel de structure cubique à faces centrées (voir partie 3.1). Pour les éléments H , N et O , les états de références choisis sont les états moléculaires diatomiques H_2 , N_2 et O_2 . Dans le cas du carbone, l'état de référence considéré dans cette thèse est la phase diamant du carbone. Ce choix est motivé par différentes raisons. La phase la plus stable du carbone est le graphite. Cependant le graphite n'est pas correctement décrit par le potentiel d'échange-corrélation que nous avons choisi (*GGA*¹). Cette incapacité de trouver que le graphite est plus stable que le diamant vient du fait que le potentiel d'échange-corrélation ne permet pas de décrire les interactions non locales de type Van-der-Waals [183, 184]. Parmi les autres allotropes du carbone, la phase diamant du carbone est alors choisie, qui est une phase plus simple à étudier. Nous avons ensuite supposé que la différence de l'énergie par atome entre les 2 phases, $E_{at}^{diamant} - E_{at}^{graphite}$, est d'environ 30 meV [185] (*GGA+vdW*), ce qui nous permet de corriger l'énergie du diamant.

Afin de décrire au mieux l'énergie de la phase de référence, et en particulier afin de prendre en compte les effets de température, nous avons calculé l'énergie de Helmholtz. L'énergie de Helmholtz d'un gaz est donnée par [32] :

$$(A.1) \quad F_{gas}(T, p) = -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{T}{\Theta_t} \right) + \ln \left(\frac{k_B T}{p} \right) - \ln \left(1 - e^{-\Theta_v/T} \right) + \ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_r} \right) + \ln(q_e) + 1 \right]$$

où $\Theta_t = h^2/2\pi m k_B$, $\Theta_r = \hbar^2/2I_r k_B$ et $\Theta_v = h\nu_{gas}/k_B$. Cette équation dérive de la fonction de partition de la molécule. Θ_t est associée à la fonction de partition translationnelle de la molécule, Θ_v à la fonction de partition vibrationnelle et la troisième température à celle de rotation. $m = 2M$ (où M est la masse atomique de l'atome composant la molécule) et $I_r = Md^2/2$ correspond au moment d'inertie de la molécule q_e est associée à la fonction de partition électronique, liée à la dégénérescence de l'état électronique de notre système. q_e est

1. C'est également le cas avec un potentiel d'échange-corrélation *LDA*

supposé constant (voir le livre de Helrich [32]). Les valeurs calculées en DFT (fréquences, distances inter-atomiques) sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau A.1.

TABLE A.1 – Θ_t , Θ_v et Θ_r (en K) sont les températures de translation, vibration et rotation définis dans l'équation A.1. Nous donnons aussi différentes grandeurs : I_r (10^{-46} kg·m²), la distance inter-atomique (d , en Å), σ et q_e , ZPE est l'énergie de point zéro (en meV).

	ω (meV)	A_t (10^{-20} K·m ²)	Θ_v (K)	Θ_r (K)	I_r (10^{-46} kg·m ²)	d (Å)	σ	q_e	ZPE (meV)
H ₂	540	151.2	6266/6331[32]	85.5/87.57[32]	0.047	0.75	2	1	135
N ₂	300	10.9	3481/3393[32]	2.81/2.87[32]	1.432	1.11	2	4	75
O ₂	194	9.5	2249/2274[32]	2.00/2.08[32]	2.009	1.23	2	5	49

Nous pouvons à partir de l'énergie libre F , remonter à l'entropie, l'enthalpie de la molécule. Nous avons représenté sur les figures A.1, A.2 et A.3 ces fonctions.

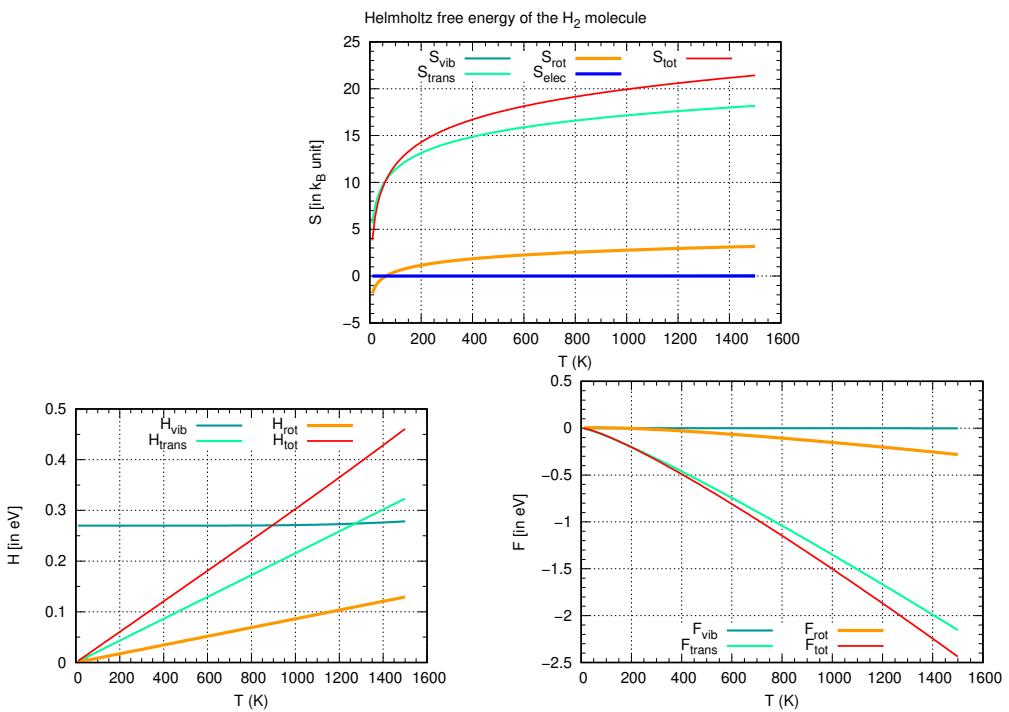


FIGURE A.1 – Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de H_2 en fonction de T .

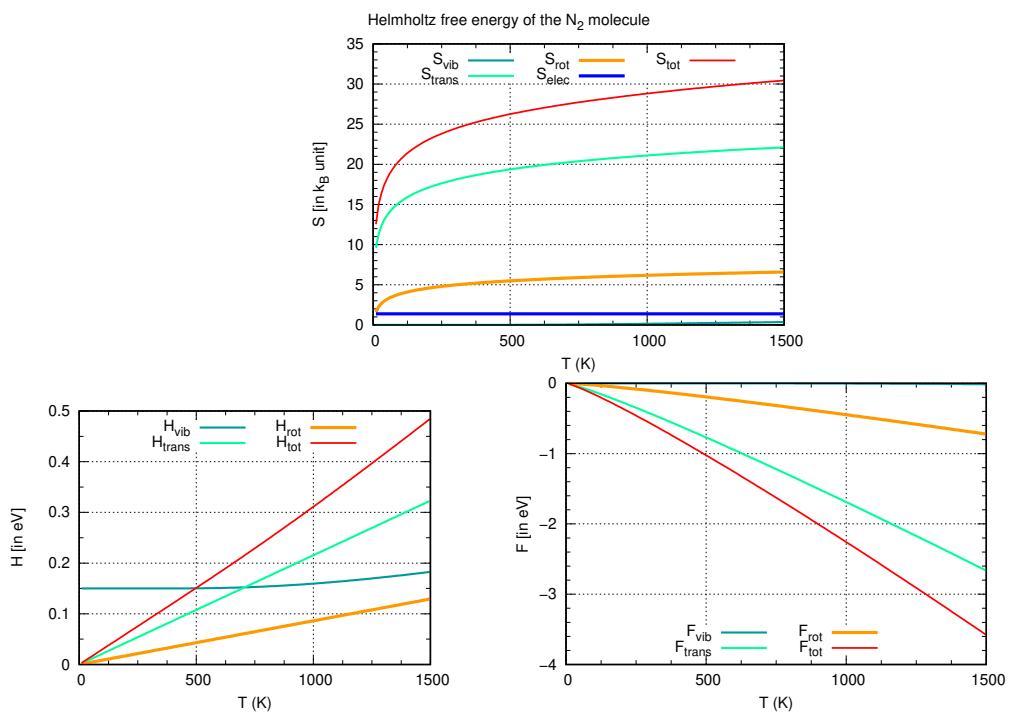


FIGURE A.2 – Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de N_2 en fonction de T.

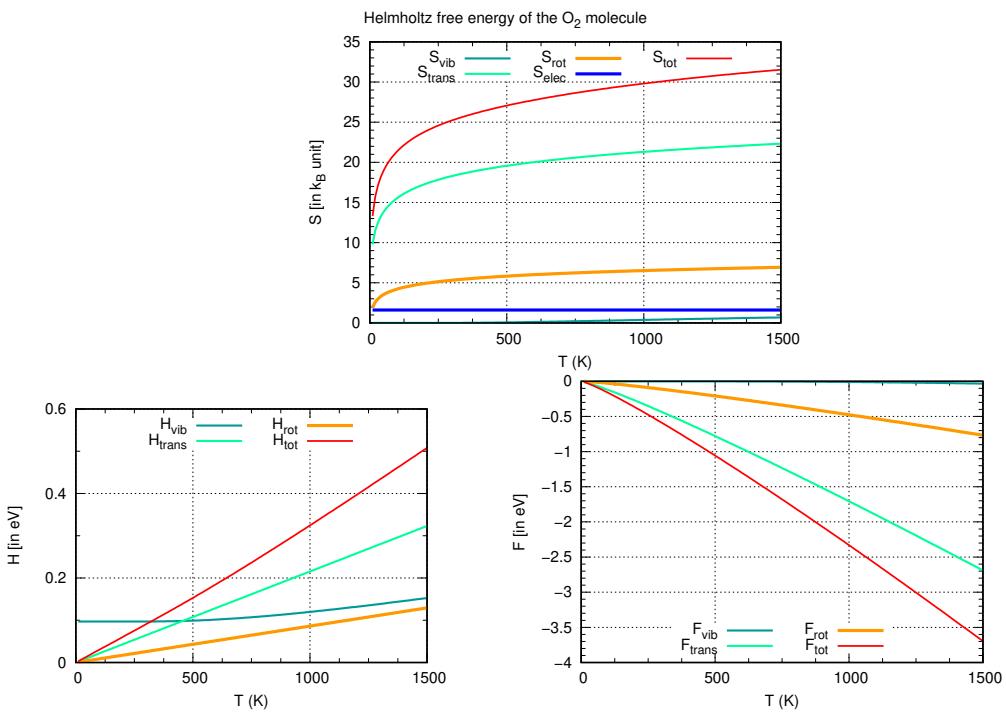


FIGURE A.3 – Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de O₂ en fonction de T.

Annexe B

Code python multiplicité

Sommaire

B.1	Code de multiplicité géométrique	322
B.1.1	Algorithme	322
B.1.2	Multiplicité des amas	323

B.1 Code de multiplicité géométrique

Dans cette annexe nous détaillons le code écrit en *Python* permettant de calculer la multiplicité géométrique \mathcal{G}_i des configurations des différents amas étudiés au cours des travaux de thèse.

L'intérêt d'utiliser un code pour la multiplicité géométrique des amas est de pouvoir déterminer celui-ci pour n'importe quel amas dans n'importe quelle configuration sans que cela soit fastidieux (ce qui le devient à partir de 3 constituants).

B.1.1 Algorithme

Dans ce paragraphe, nous expliquons l'algorithme du code. Les différentes étapes de l'algorithme sont :

1. Construction de la matrice des coordonnées $\mathcal{M}_{\mathcal{B}_B}$ des constituants des amas. Il est plus simple de fournir les coordonnées dans la base \mathcal{B}_B formée des vecteurs primitifs de la maille de Bravais.
2. Exprimer la matrice des coordonnées des constituants dans la base de vecteurs de la maille primitive \mathcal{B}_P .
3. Génération de l'ensemble des *statum similis* (configurations construites) obtenue en appliquant chaque opération de symétrie du réseau (exprimé dans la maille primitive) à la matrice de coordonnées de l'amas exprimé dans \mathcal{R}_p .
4. Ramener le point de référence de la configuration considérée (nous avons choisi le premier atome de la matrice) de chaque *statum similis* à un point de référence (nous avons choisi l'origine) en appliquant l'opération de translation adéquate.
5. Supprimer les répétitions de chaque *statum similis* de manière à n'en garder qu'un. Il faut prendre en compte ceux qui sont identiques par permutation des constituants identiques également. Le nombre de *statum similis* restant dans la liste correspond à la multiplicité géométrique de la configuration dont chaque élément est une possibilité géométrique.

Pour des considérations de simplicité et de pédagogie, nous présentons également un exemple abordant chacune des étapes de l'algorithme. Nous prenons l'exemple d'un amas appartenant au type X_2Y . L'ensemble des étapes permettant le calcul de la multiplicité de la configuration considérée est représentée sur la figure B.1.

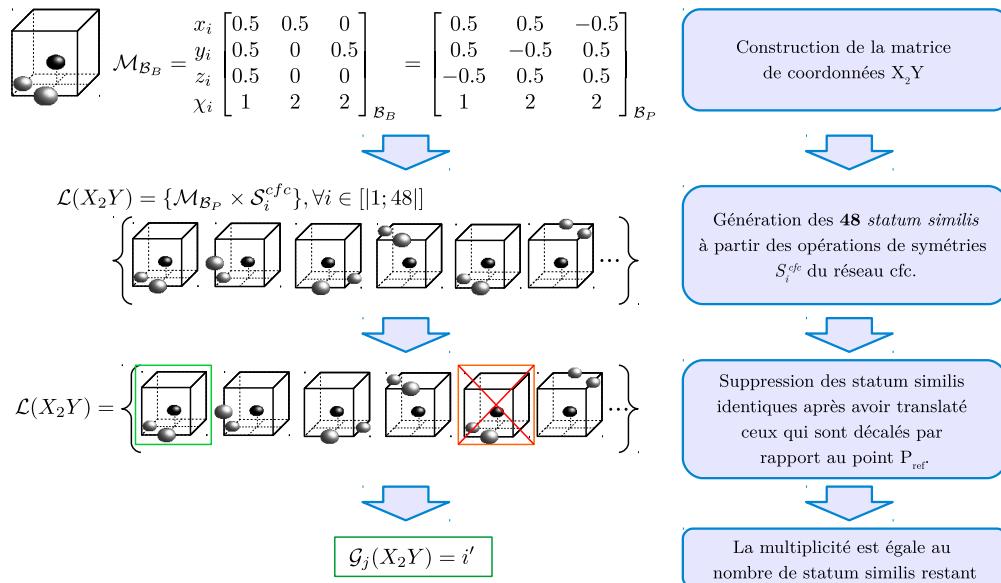


FIGURE B.1 – a) Récapitulatif des étapes de l'algorithme via l'exemple d'un amas de type X_2Y .

B.1.2 Multiplicité des amas

Dans ce paragraphe nous répertorions l'ensemble des facteurs de multiplicité des amas que nous avons étudié au cours des travaux. Ces facteurs sont rassemblés dans les tableaux B.1, B.2 et B.3.

TABLE B.1 – Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type X_2 , XY et VX .

	\mathcal{A}	\mathcal{C}	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i
	${}^o X_1^o X$	6			${}^o X_1^o Y$	12			$V_1^o X$	6	
	${}^o X_2^o X$	3			${}^o X_2^o Y$	6			$V_2^o X$	8	
	${}^o X_3^o X$	12			${}^o X_3^o Y$	24			$V_3^o X$	24	
	${}^o X_1^t X$	8			${}^o X_1^t Y$	8			$V_1^t X$	8	
	${}^o X_2^t X$	24			${}^o X_2^t Y$	24			$V_2^t X$	24	
X_2	${}^o X_3^t X$	24		XY	${}^o X_3^t Y$	24		VX	$V_3^t X$	24	
	${}^t X_1^t X$	6			${}^t X_1^t Y$	12			$V_1^M X$	12	
	${}^t X_2^t X$	12			${}^t X_2^t Y$	24			-	-	
	${}^t X_3^t X$	4			${}^t X_3^t Y$	8			-	-	
	${}^o X_1^M X$	12			${}^o X_1^M Y$	12			-	-	
	${}^o X_2^M X$	24			${}^o X_2^M Y$	24			-	-	

TABLE B.2 – Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type X_n , VX_n et V_2X .

	\mathcal{A}	\mathcal{C}	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i
X_3		\mathcal{C}^1	8			\mathcal{C}^1	24			\mathcal{C}^1	12
		\mathcal{C}^2	12	X_6		\mathcal{C}^2	6			\mathcal{C}^2	24
		\mathcal{C}^3	24			\mathcal{C}^1	12			\mathcal{C}^3	48
		\mathcal{C}^4	24			\mathcal{C}^2	3			\mathcal{C}^4	48
		\mathcal{C}^5	8	VX_2		\mathcal{C}^3	24			\mathcal{C}^5	6
		\mathcal{C}^6	8			\mathcal{C}^4	24	V_2X		\mathcal{C}^6	48
X_4		\mathcal{C}^1	8			\mathcal{C}^1	8			\mathcal{C}^7	48
		\mathcal{C}^2	3	VX_3		\mathcal{C}^2	12			\mathcal{C}^8	?
		\mathcal{C}^3	12			\mathcal{C}^1	12			\mathcal{C}^9	48
		\mathcal{C}^4	8?	VX_4		\mathcal{C}^2	3			\mathcal{C}^{10}	12
X_5		\mathcal{C}^1	?	VX_5		\mathcal{C}^1	6			\mathcal{C}^{11}	48
		\mathcal{C}^2	6	VX_6		\mathcal{C}^1	1		-	-	-
		\mathcal{C}^3	6	VX_7		\mathcal{C}^1	8		-	-	-
		\mathcal{C}^4	24		-	-	-		-	-	-

TABLE B.3 – Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type VOX , O_2X et VO_2X .

	\mathcal{A}	\mathcal{C}	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i		\mathcal{A}	\mathcal{C}_i	\mathcal{G}_i
VOX		\mathcal{C}^1	24			\mathcal{C}^1	24			\mathcal{C}^1	8
		\mathcal{C}^2	6			\mathcal{C}^2	16			\mathcal{C}^2	4
		\mathcal{C}^3	24			\mathcal{C}^3	32			\mathcal{C}^3	16
		\mathcal{C}^4	24			\mathcal{C}^4	12			\mathcal{C}^4	16
		\mathcal{C}^5	24	O_2X		\mathcal{C}^5	24	VO_2X		\mathcal{C}^5	16
		\mathcal{C}^6	24			\mathcal{C}^6	24			\mathcal{C}^6	48
		\mathcal{C}^7	24			-	-			\mathcal{C}^7	24
		-	-			-	-			\mathcal{C}^8	16
		-	-			-	-			\mathcal{C}^9	24
		-	-			-	-			\mathcal{C}^{10}	16

Annexe C

Réflexions sur la loi de Sieverts

Sommaire

C.1 Développement de la loi de Sieverts : approche expérimentale	328
C.1.1 Généralités sur le mécanisme réactionnel	328
C.1.2 Exemple : dissolution de l'oxygène dans le nickel	329
C.2 Développement de la loi de Sieverts : approche numérique	329
C.2.1 Comparaison	335

Dans cette annexe, nous partageons le fruit d'une réflexion au sujet de la loi de Sieverts [120], utilisée à la fois dans le domaine expérimental et numérique de la physique des matériaux. Nous avons en réalité deux formulations de la loi de Sieverts légèrement différentes que l'on se place d'un point de vue expérimental et ou théorique. Le lien entre les 2 formulations décrivant la fraction molaire d'un élément présent en phase gazeuse au sein d'un système métallique ordonné n'est pas trivial. C'est pourquoi nous présentons ici les 2 approches et montrons le lien entre les 2 formulations. Nous prendrons le cas de la solubilisation de l'oxygène dans le nickel pour les 2 développements permettant la présentation du cas pratique le plus intéressant pour les travaux présentés.

C.1 Développement de la loi de Sieverts : approche expérimentale

C.1.1 Généralités sur le mécanisme réactionnel

Soit une réaction quelconque entre un élément A et un élément B au sein d'un système isobare et isotherme, suivant la réaction chimique suivante :



où x et y sont les coefficients stoechiométriques de la réaction. Nous déduisons alors que les fractions respectives de A et B sont données par $X_A = \frac{x}{x+y}$ et $X_B = \frac{y}{x+y}$. L'énergie libre molaire associée à la réaction $\Delta\bar{G}$ est donnée par la relation :

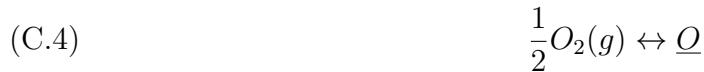
$$(C.2) \quad \Delta\bar{G}^0(P, T) = \bar{G}_{A_xB_y}^0(P, T) - X_A\bar{G}_A^0(P, T) - X_B\bar{G}_B^0(P, T) = k_B T \ln(K)$$

avec $\bar{G}_{A_xB_y}^0(P, T)$, $\bar{G}_A^0(P, T)$ et $\bar{G}_B^0(P, T)$ les énergies libres standards molaires d'une mole de A_xB_y , d'une mole de A et d'une mole de B. K est alors la constante de réaction. La constante de réaction peut s'écrire d'une autre manière, en utilisant les activités des chimiques des espèces intervenants dans la réaction :

$$(C.3) \quad K = \frac{a_{A_xB_y}}{a_A^x a_B^y}$$

C.1.2 Exemple : dissolution de l'oxygène dans le nickel

Si nous prenons le cas particulier de la fraction molaire de O_2 gazeux dans le nickel pur, la réaction est décrite par l'équation :



La constante de réaction associée à la dissolution est :

$$(C.5) \quad K = \frac{a_{\underline{O}}(T, X_{\underline{O}})}{a_{Ni} p_{O_2}^{1/2}}$$

où a_i est l'activité de l'espèce i . Pour un corps pur idéal, l'activité est égale à 1. Dans la mesure où la dissolution de O_2 ne donne pas une solution solide idéale, l'activité $a_{\underline{O}}(T, X_{\underline{O}})$ n'est alors pas égale à la concentration de O dissoute mais est donnée par :

$$(C.6) \quad a_{\underline{O}}(T, X_{\underline{O}}) = \gamma_{\underline{O}(T)} \frac{X_{\underline{O}}(T)}{1 - 2X_{\underline{O}}(T)}$$

où $\gamma_{\underline{O}(T)}$ est l'activité de O dissout dans le nickel et $X_{\underline{O}(T)}$ sa fraction molaire. Dans le cas où $X_{\underline{O}(T)}$ est faible, nous pouvons approximer $\gamma_{\underline{O}} X_{\underline{O}} / (1 - 2X_{\underline{O}})$ par $X_{\underline{O}}$. Nous en déduisons en combinant les différentes équations que la concentration de l'oxygène dissout est alors donnée par :

$$(C.7) \quad X_{\underline{O}} = \frac{\sqrt{p_{O_2}}}{\gamma_{\underline{O}}} \exp\left(\frac{\Delta G^0}{k_B T}\right)$$

De plus l'activité peut être substituée par un terme dépendant de l'énergie libre d'excès de l'oxygène dilué dans le nickel. L'équation devient alors :

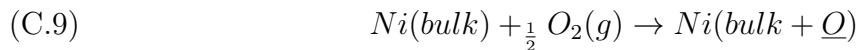
$$(C.8) \quad X_{\underline{O}} = \sqrt{p_{O_2}} \exp\left(-\frac{G_{\underline{O}}^{xs}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^0}{k_B T}\right)$$

On retrouve bien que la fraction molaire dépend de la pression en $\sqrt{p_{O_2}}$.

C.2 Développement de la loi de Sieverts : approche numérique

Comme nous l'avons évoqué, l'approche numérique ressemble à celle expérimentale. La différence réside dans l'emploi du potentiel chimique dans l'approche numérique alors que l'approche expérimentale s'appuie sur la notion d'activité des espèces.

De la même façon que dans l'approche expérimentale, on envisage la réaction de dissolution suivante :



où $Ni(bulk)$ est le système de nickel pur sans défaut et $Ni(bulk + \underline{O})$ le même système mais possédant en plus un atome O en insertion. Naturellement, le site d'insertion envisagé est celui dans lequel l'oxygène est le plus stable, c'est-à-dire dans notre cas le site octaédrique.

L'énergie de formation (appelée aussi énergie de dissolution) d'un atome O en site octaédrique est donnée par l'équation 4.5, que nous rappelons ici :

$$(C.10) \quad E^f(O) = E_o[Ni(bulk + {}^o O)](P, T) - E_o[Ni(bulk)](P, T) - \frac{1}{2}\mu_{O_2}(P, T)$$

où, dans le cas le plus simple, les 2 termes d'énergie correspondent aux énergies calculées à l'aide de la DFT, en ne prenant en considération aucune contribution des phonons et négligeant les différents termes d'entropie. Le potentiel chimique correspond, quant-à lui, à la moitié de l'énergie d'une molécule O_2 .

La limite du raisonnement réside dans l'hypothèse où l'on suppose que l'oxygène se positionne uniquement en site octaédrique. Nous avons évoqué dans le chapitre 4.2.3 que la probabilité qu'un atome O se situe en site tétraédrique atteint 0.20% dès 880K. Cette différence d'énergie de formation ΔE^f entre le site octaédrique et le site tétraédrique est déterminée à 0 K. En prenant en compte la dilatation du réseau induite par la température ainsi que les énergies associées aux modes de vibrations des phonons, cette différence ΔE^f diminue légèrement avec la température. En prenant la valeur de ΔE^f calculée à 1200 K, la température pour laquelle la probabilité d'occupation d'un site tétraédrique est de 0.20% est alors de 800 K.

Il apparaît évident que nous ne pouvons pas supposer que l'oxygène occupe uniquement des sites octaédriques, il faut considérer l'ensemble des sites d'insertion accessibles par les atomes O.

L'énergie libre de formation de Gibbs d'un défaut quelconque \mathcal{D} est donnée par :

$$\begin{aligned} G_{\mathcal{D}}^f(P, T, N_O) &= G_{Ni(bulk+\mathcal{D})}(P, T, N_O) - G_{Ni(bulk)}(P, T) - \Delta n_{Ni}\mu_{Ni}(P, T) - \frac{n_O}{2}\mu_{O_2}(P, T) \\ &= H_{Ni(bulk+\mathcal{D})}(P, T) - H_{Ni(bulk)}(P, T) - T(S_{Ni(bulk+\mathcal{D})}(P, T) - S_{Ni(bulk)}(P, T)) \\ &\quad - \Delta n_{Ni}\mu_{Ni}(P, T) - \frac{n_O}{2}\mu_{O_2}(P, T) \end{aligned} \quad (C.11)$$

$$(C.12) \quad = \epsilon_{\mathcal{D}}(P, T) - \Delta n_{Ni}\mu_{Ni}(P, T) - \frac{n_O}{2}\mu_{O_2}(P, T)$$

où $\epsilon_{\mathcal{D}}$ est la différence d'enthalpie entre $Ni(bulk + \mathcal{D})$ et $Ni(bulk)$. Les termes d'énergies dépendent de la pression (pression partielle concernant la phase gazeuse et pression mécanique pour la phase de cristalline du nickel) et de la température. Nous décidons de négliger l'effet de la pression s'exerçant sur le nickel et nous faisons l'hypothèse que le système est infiniment dilué. La pression n'influence pas les différents termes d'énergies et la quantité d'oxygène déjà présente avant la formation du défaut, elle n'a pas d'impact sur l'énergie libre de Gibbs de formation. L'influence de la pression mécanique étant négligée, les termes d'enthalpie peuvent être substitués par les énergies U et les termes d'énergie libre de Gibbs par les termes d'énergie libre de Helmholtz associés. Chaque terme d'énergie et d'entropie peuvent être décomposés de la manière suivante :

$$(C.13) \quad U_{Ni(bulk+\mathcal{D})}(T) = U_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^0 + U_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^{vib} + U_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^e$$

$$(C.14) \quad U_{Ni(bulk)}(T) = U_{Ni(bulk)}^0 + U_{Ni(bulk)}^{vib} + U_{Ni(bulk)}^e$$

$$(C.15) \quad S_{Ni(bulk+\mathcal{D})}(T) = (S_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^{vib} + S_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^c + S_{Ni(bulk+\mathcal{D})}^e)$$

$$(C.16) \quad S_{Ni(bulk)}(T) = (S_{Ni(bulk)}^{vib} + S_{Ni(bulk)}^c + S_{\mathcal{S}(bulk)}^e)$$

$$\begin{aligned} \mu_{O_2}(P_{O_2}, T) &= U_{O_2(g)}^0 + F_{gas}(T, P) \\ (C.17) \quad &= U_{O_2(g)}^0 + F_{gas}(T) + k_B T \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P_0} \right) \end{aligned}$$

où U^{vib} est l'énergie de vibration du système, S^{vib} l'entropie de vibration, S^c l'entropie de configuration du système \mathcal{S} et S^e l'entropie électronique. Dans nos travaux, nous avons négligé l'énergie et l'entropie électronique S^e , bien que leurs contributions ne semblent pas négligeables dans le nickel, comme le suggère notamment Metsue pour l'hydrogène [105].

L'énergie de vibration n'apparaît pas explicitement dans l'équation 2.42 mais peut être

déduit de la différence à partir des équations 2.42 et 2.43 :

$$(C.18) \quad U^{vib} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega(\mathbf{q}, \nu) \coth\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}, \nu)}{2k_B T}\right)$$

L'entropie de vibration est, quant-à elle, définie par l'équation :

$$(C.19) \quad S^{vib} = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{2T} \sum_{\mathbf{q}\nu} \hbar\omega(\mathbf{q}\nu) \coth\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)}{2k_B T}\right) - k_B \sum_{\mathbf{q}\nu} \ln \left[2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}\nu)}{2k_B T}\right) \right]$$

L'entropie de configuration (le dernier terme) découle de l'ensemble des micro-états du système. Ses micro-états sont construits par des distributions non identiques des constituants discernables. Sa définition générale est donnée par l'équation :

$$(C.20) \quad S^c = k_B \ln \Omega$$

. où Ω est le nombre de micro-états différents du système.

Nazarov [186] a calculé S^c dans le cas de H en insertion dans du fer cfc et a pris en compte le fait que les atomes H pouvaient occuper des sites octaédriques, tétraédriques ou des sites d'insertion au sein des mono-lacunes formant ainsi des amas de type VH_n . Nous avons adopté la même approche pour l'entropie de configuration, qui a l'avantage d'être plus précise que de considérer uniquement les sites octaédriques comme sites d'insertion et permet aussi de choisir jusqu'à quelle taille d'amas nous souhaitons développer S^c .

Plusieurs degrés d'approximation peuvent être réalisées pour S^c :

- (a) L'approximation la plus forte consiste à négliger la présence des lacunes et de supposer que les atomes d'oxygène n'occupent que des sites octaédriques. L'entropie de configuration est alors donnée par l'équation :

$$(C.21) \quad S^c = k_B \ln(W_O^{octa}) = k_B \ln \left(\frac{N_{octa}^{int}!}{(N_{octa}^{int} - N_{octa})! N_{octa}!} \right)$$

où W_O^{octa} est le nombre de configurations où les atomes O sont tous en sites octaédriques et isolés les uns des autres. Les grandeurs N_O^{int} et N_{octa} correspondent respectivement

au nombre total de site octaédrique au sein du système et au nombre d'atomes O (en site octaédrique uniquement dans ce cas).

- (β) La seconde approximation consiste à supposer que les atomes O peuvent occuper les 2 types de sites. Dans ce cas, l'entropie de configuration est définie par :

$$\begin{aligned} S^c &= k_B \ln(W_O^{int}) \\ (C.22) \quad &= k_B \left(\ln \left(\frac{N_{octa}^{int}!}{(N^{int} - N_{octa})! N_{octa}!} \right) + \ln \left(\frac{N_{tetra}^{int}!}{(N^{int} - N_{tetra})! N_{tetra}!} \right) \right) \end{aligned}$$

avec W_O^{int} le nombre de façons de distribuer $N_O = N_{octa} + N_{tetra}$ atomes O sur les N_{octa}^{int} sites octaédriques et N_{tetra}^{int} sites tétraédriques du système.

- (γ) La dernière approximation prend en compte la possibilité pour les atomes O de se lier avec les lacunes présentent dans le nickel. L'entropie de configuration est alors définie par l'équation :

$$\begin{aligned} S^c &= k_B \ln(W_O^{int} W_{vac} W_O^{vac}) \\ &= k_B \left(\ln \left(\frac{N_{octa}^{int}!}{(N^{int} - N_{octa})! N_{octa}!} \right) + \ln \left(\frac{N_{tetra}^{int}!}{(N^{int} - N_{tetra})! N_{tetra}!} \right) \right. \\ (C.23) \quad &\quad \left. + \ln \left(\frac{N_{sites}!}{(N_{sites} - N_{vac})!} \prod_i^{\{n_i^{vac}=1\}} \frac{1}{N_i!} \right) + \ln \left(\prod_i^{\{n_i^{vac}=1\}} (\mathcal{G}_i)^{N_i} \right) \right) \end{aligned}$$

W_{vac} étant le nombre de façons de distribuer N_{vac} lacunes (isolées où faisant partie d'un amas VO_n) et N_i nombre d'amas i appartenant au type VO_n . W_O^{vac} permet de prendre en compte la multiplicité des amas VO_n considérés dans l'espace des configurations du système.

Bien entendu, dans le cas du système $\mathcal{S}(bulk)$ il n'y a aucun atome d'oxygène en insertion, son entropie de configuration est donc égale soit à zéro si nous considérons que le système est parfait, soit $k_B \ln(W_{vac})$ si l'on considère les lacunes d'origine thermique.

Après avoir explicité et détaillé l'ensemble des termes énergétiques et entropiques de l'énergie libre de Gibbs de formation d'un défaut, nous déduisons facilement l'énergie libre d'un système contenant N_O atomes dissous et N_V lacunes :

$$(C.24) \quad J(T) = \sum_i (N_i \epsilon_i(T) - T N_i S_i^{vib}(T)) - T S^c(T) - N_{Ni} \mu_{Ni}(T) - \frac{N_O}{2} \mu_{O_2}(T)$$

où N_{Ni} et N_O peuvent être exprimés en fonction du nombre de défaut :

$$(C.25) \quad N_O = N_{octa} + N_{tetra} + \sum_i n_i^O N_i$$

$$(C.26) \quad N_{vac} = \sum_i n_i^V N_i$$

$$(C.27) \quad N_{Ni} = N_{sites} - N_V$$

L'énergie J est associée à la dissolution de O au sein du réseau de Ni, suivant l'ensemble des réactions décrites par l'équation :



La condition d'équilibre de la réaction de dissolution ci-dessus est alors définie par les égalités :

$$(C.29) \quad \forall N_i \in \{N_{octa}, N_{tetra}, N_{VO_i}\} : \frac{\partial J(T)}{\partial N_i} = 0$$

À partir de l'équation C.29 nous pouvons donc calculer la quantité d'atomes O au sein de chaque type de défaut.

Suivant l'approximation de l'entropie de configuration choisie, l'expression de sa dérivée partielle diffère :

- En considérant l'approximation (α) et en l'injectant dans l'équation précédente C.29 nous obtenons :

$$(C.30) \quad \frac{N_{octa}}{N_{octa}^{int} - N_{octa}} = e^{-\frac{\Delta U_{octa}^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_{octa}}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_{octa}^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{octa}^{vib}}{k_B}} e^{\frac{U_{O_2}^0}{2k_B T}} \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_0}} e^{\frac{F_{gaz}}{2k_B T}}$$

L'hypothèse du milieu très dilué permet d'approximer le rapport $N_{octa}/(N_{octa}^{int} - N_{octa})$ par $X_{octa} = N_{octa}/N_{sites}$, la fraction d'oxygène présent au sein du système de nickel.

- Pour la seconde approximation (β) nous obtenons :

$$(C.31) \quad X_{octa} + X_{tetra} = \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_0}} \left[e^{-\frac{\Delta U_{octa}^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_{octa}}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_{octa}^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{octa}^{vib}}{k_B}} e^{\frac{U_{O_2}^0}{2k_B T}} e^{\frac{F_{gaz}}{2k_B T}} + 2e^{-\frac{\Delta U_{tetra}^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_{tetra}}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_{tetra}^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{tetra}^{vib}}{k_B}} e^{\frac{U_{O_2}^0}{2k_B T}} e^{\frac{F_{gaz}}{2k_B T}} \right]$$

— Et enfin, la dernière approximation de l'entropie de configuration donne :

$$\begin{aligned}
 X_{octa} + X_{tetra} + X_{VO_n} &= \sqrt{\frac{P_{O_2}}{P_0}} \left[e^{-\frac{\Delta U_{octa}^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_{octa}}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_{octa}^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{octa}^{vib}}{k_B}} e^{\frac{U_{O_2}^0}{2k_B T}} e^{\frac{F_{gaz}}{2k_B T}} \right. \\
 &\quad \left. + 2e^{-\frac{\Delta U_{tetra}^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_{tetra}}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_{tetra}^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_{tetra}^{vib}}{k_B}} e^{\frac{U_{O_2}^0}{2k_B T}} e^{\frac{F_{gaz}}{2k_B T}} \right] \\
 (C.32) \quad &\quad + \sum_i \mathcal{G}_i e^{-\frac{\Delta U_i^0}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta ZPE_i}{k_B T}} e^{-\frac{\Delta U_i^{vib}}{k_B T}} e^{\frac{\Delta S_i^{vib}}{k_B}} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{n_i^0/2} e^{\frac{n_i^0 U_{O_2}^0}{2k_B T}} e^{\frac{n_i^0 F_{gaz}}{2k_B T}}
 \end{aligned}$$

En ce qui concerne les amas, nous n'avons calculé aucun terme d'énergie de vibration ni d'entropie de vibration, nous négligerons ainsi ΔU_i^{vib} et ΔS_i^{vib} .

C.2.1 Comparaison

Maintenant que nous avons développé l'approche expérimentale et l'approche numérique de la loi de Sieverts, nous pouvons remarquer que la comparaison terme à terme dépend de l'approximation réalisée sur l'état de l'oxygène en solution dans le nickel.

a) Approximation α

Si nous considérons que la majeure partie de l'oxygène dilué se situe dans les sites octaédriques et que le nombre de lacunes est négligeable, alors une identification terme à terme peut être effectuée. Alors ΔG^0 correspond à $-G_{octa}^f$ et le terme d'énergie d'excès $-G^{xs}$ doit être égale à 0. Les expériences réalisées par Seybolt *et. al.*, Alcock *et al.* [128], Park *et. al.* [129] et plus récemment par Prillieux [171] permettent d'étudier la dissolution de l'oxygène dans le nickel. Ils montrent que le terme d'énergie d'excès n'est pas nul (voir figure C.1). Nous en déduisons que l'approximation (α) n'est pas fidèle au mécanisme de dissolution de l'oxygène dans le nickel, du moins dans les conditions de température et de pression des travaux mentionnés. La même conclusion peut être faite dans le cas de la dissolution de H_2 dans le nickel sur la base des travaux de Robertson *et. al.* [187].

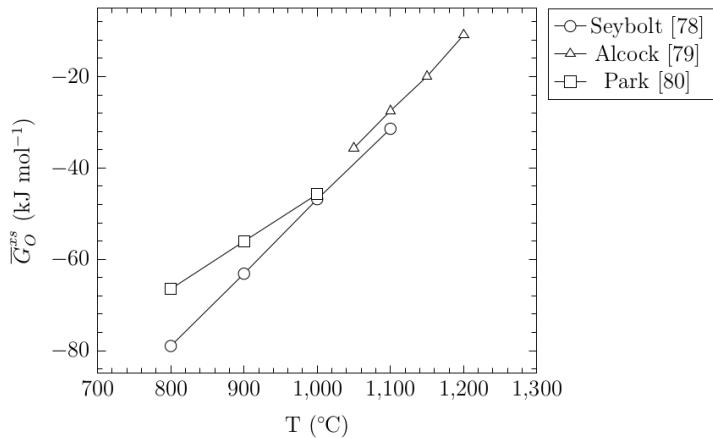


FIGURE C.1 – Énergie libre de Gibbs d'excès de la dissolution de l'oxygène dans le nickel pur.

b) Approximation β

La seconde approximation de l'entropie de configuration prend en compte la possibilité de trouver également les atomes O sur les sites tétraédriques. L'expression de la fraction totale d'oxygène dissout présente deux termes correspondant à la fraction d'atome O présents respectivement dans les sites octaédriques et tétraédriques. Notons que nous n'avons pas apporté de correction au terme N_{octa}^{int} prenant en compte la fraction d'oxygène dissout en site tétraédrique. En toute logique ce terme devient :

$$(C.33) \quad N_{octa}^{int} = z_{octa}^{sites} N_{sites} - z_{tetra}^{sites} N_{tetra}$$

et permet de retirer les sites octaédriques suffisamment proche des sites tétraédriques occupés par un atome O pour former une paire O_2 , du nombre totale de site octaédrique présent dans le système. Une correction similaire peut être faite concernant le terme N_{tetra}^{int} où les sites tétraédriques proches des atomes O en site octaédrique doivent être exclus du nombre de sites tétraédriques.

c) Approximation γ

La dernière approximation permet de prendre en considération la fraction d'oxygène dissout présent au sein d'un amas contenant une lacune. Nous pouvons remarquer que pour les

amas contenant n_i^O atomes O, la fraction d'oxygène contenue dans ces amas est fonction de $(P_{O_2}/P_0)^{n_i^O/2}$, ainsi plus le nombre d'atomes n_i^O au sein d'un amas est important, plus la fraction de l'amas dépend fortement de la pression partielle.

Dans ces deux derniers cas nous constatons que l'expression théorique de la "loi de Sieverts" diffère de la loi communément utilisée expérimentalement. Ajuster les fractions molaires expérimentales sur la loi de Sieverts originelle conduit à des simplifications trop grossières du mécanisme physique qui est derrière le processus d'insertion de l'oxygène dans le métal, ce qui permettrait certainement d'expliquer en partie la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Annexe D

Volumes de formation, de liaison et de ségrégation des X_n

Sommaire

D.1 Volumes des X_n	340
---------------------------------	-----

D.1 Volumes des X_n

Nous avons voulu déterminer si les énergies des amas X_n présentaient une relation simple en fonction d'une des grandeurs volumiques qui leurs sont associées. Nous avons donc représenté sur la figure D.1 l'évolution des énergies de formation, liaison et ségrégation en fonction du volume de formation, liaison et ségrégation des amas. Aucune tendance bien définie se démarque si l'on considère l'ensemble des amas, mais une observation générale peut être faite. Les évolutions des énergies en fonction des différentes grandeurs volumiques montrent que les énergies de l'hydrogène et de l'oxygène présentent une faible variation en fonction des différentes grandeurs volumiques. Pour l'hydrogène, nous supposons que cela est lié à petite taille, entraînant une faible distorsion du réseau. Pour l'oxygène par contre, la faible amplitude de variation des énergies en fonction des différentes grandeurs volumiques provient probablement de ses interactions avec les atomes de nickel voisins et des atomes d'oxygène entre eux. Enfin il peut être remarqué que le carbone et l'azote ont des variations d'énergies similaires en fonction des volumes, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans les chapitres 4, 6 et 7.

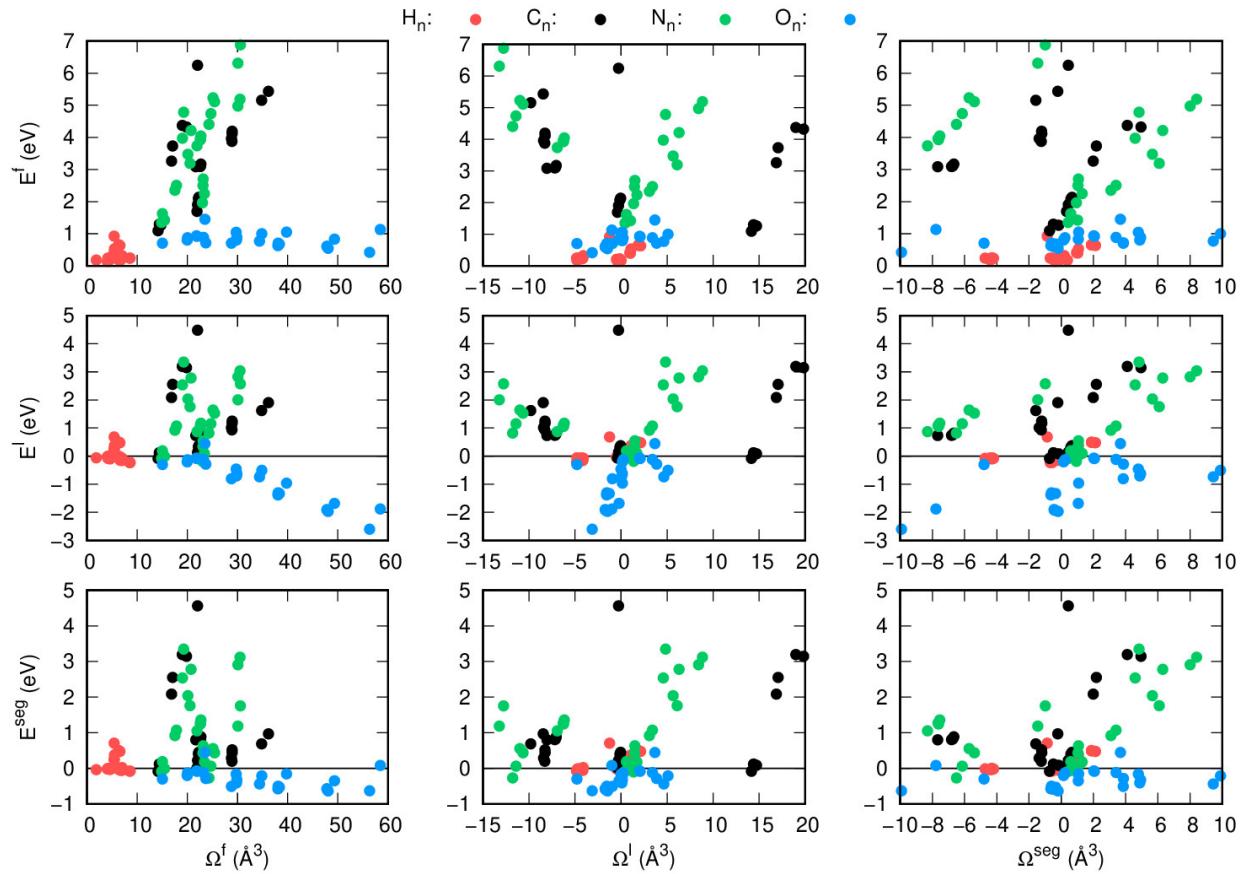


FIGURE D.1 – Évolution des énergies de formation, liaison et ségrégation en fonction du volume de formation, liaison et ségrégation pour les différents amas X_n .

Bibliographie

- [1] M. Bitbol, Mécanique quantique. 1999. [7](#)
- [2] M. Kumar, Le grand roman de la physique quantique : Einstein, Bohr... et le débat sur la nature de la matière. 2012. [7](#)
- [3] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, Density Functional Theory, An Approach to the Quantum Many-Body Problem. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. [8](#)
- [4] The effect of the orbital velocity of the electrons in heavy atoms on their stopping of alpha-particles, vol. 23, Cambridge University Press, 1927. [12](#)
- [5] E. Fermi, “Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente,” Zeitschrift für Physik, vol. 48, p. 73, 1928. [12](#)
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” Physical Reviews, vol. 136, no. 3B, 1964. [12](#)
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Physical Reviews, vol. 140, no. 4A, 1965. [12](#)
- [8] R. M. Martin, Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004. [13](#), [15](#), [361](#)
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” Physical Reviews, vol. 140, no. A, 1965. [14](#), [16](#)
- [10] J. Perdew and A. Zunger, “Self interaction correction to density functional approximations for many electron systems,” Phys. Rev. B, vol. 23, p. 5048, 1981. [17](#), [106](#)

- [11] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis,” Canadian Journal of Physics, vol. 58, no. 8, p. 1200, 1980. [17](#)
- [12] Y. Wang and J. P. Perdew Phys. Rev. B, vol. 44, p. 13298, 1991. [18](#), [75](#), [105](#), [143](#)
- [13] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” Phys. Rev. Lett., vol. 78, p. 1396, 1997. [18](#), [75](#), [109](#)
- [14] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” Physical Review, vol. 57, no. 12, p. 1169, 1940. [20](#)
- [15] D. R. Hamann, M. S. hlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” Phys. Rev. Lett., vol. 43, pp. 1494–1497, 1979. [21](#)
- [16] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” Phys. Rev. B, vol. 41, p. 7892, 1990. [21](#)
- [17] K. Laasonen, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt, “Implementation of ultra-soft pseudopotentials in ab-initio molecular dynamics,” Phys. Rev. B, vol. 43, p. 6796, 1991. [21](#)
- [18] K. Laasonen, A. Pasquarello, C. Lee, R. Car, , and D. Vanderbilt, “Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt’s ultrasoft pseudopotentials,” Phys. Rev. B, vol. 47, p. 10142, 1993. [21](#)
- [19] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” Physical Review B, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994. [22](#)
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” Phys. Rev. B, 1976. [27](#)
- [21] Mehrer H., Diffusion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes 2007. [32](#)
- [22] P. Shewmon, Diffusion in Solids. Springer, 2016. [32](#)
- [23] C. Wert and C. Zener, “Interstitial atomic diffusion coefficients,” Physical Review, vol. 76, no. 8, pp. 1169–1175, 1949. [33](#), [146](#), [367](#)

- [24] G. H. Vineyard, “Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 3, no. 1-2, pp. 121–127, 1957. [36](#)
- [25] U. Landman and M. F. Shlesinger, “Stochastic theory of multistate diffusion in perfect and defective systems. I. Mathematical formalism,” *Physical Review B*, vol. 19, no. 12, 1979. [38](#)
- [26] U. Landman and M. F. Shlesinger, “Stochastic theory of multistate diffusion in perfect and defective systems. II. Case studies,” *Physical Review B*, vol. 19, no. 12, 1979. [38](#)
- [27] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, “Methods for finding saddle points and minimum energy paths,” in *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry* (S. D. Schwartz, ed.), ch. METHODS FO, pp. 269–291, Kluwer Academic Publishers, 2002. [42](#)
- [28] G. Henkelman, “Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 22, pp. 9978–9985, 2000. [42](#)
- [29] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, “A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths,” vol. 9901, no. 2000, pp. 1–5, 2000. [42](#)
- [30] G. Henkelman, “Methods for calculating rare event dynamics and pathways of solid-solid phase transitions,” vol. 113, 2012. [43](#), [362](#)
- [31] D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, G. Henkelman, and I. Introduction, “A generalized solid-state nudged elastic band method,” vol. 074103, pp. 1–8, 2012. [44](#)
- [32] C. Helrich, *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. [49](#), [316](#), [317](#)
- [33] C. H. Rycroft, “Voro++ : A three-dimensional voronoi cell library in c++,” *Chaos*, vol. 19, 2009. [55](#), [124](#), [362](#)
- [34] D. A. Young, “Phase diagrams of the elements,” 9 1975. [60](#), [61](#), [362](#)

- [35] F. Tesfaye, D. Lindberg, and P. Taskinen, “The cu-ni-s system and its significance in metallurgical processes,” 02 2016. [61](#), [362](#)
- [36] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. Wiley, New York, 1996. [63](#), [65](#), [377](#)
- [37] E. H. Megchiche, S. Pérusin, J. C. Barthelat, and C. Mijoule, “Density functional calculations of the formation and migration enthalpies of monovacancies in Ni : Comparison of local and nonlocal approaches,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 74, no. 6, 2006. [63](#), [65](#), [74](#)
- [38] F. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures,” Proc. Natl. Acad. Sci. USA, vol. 30, p. 244, 1944. [64](#)
- [39] A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, “First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and ca,” Phys. Rev. B, vol. 78, p. 134106, Oct 2008. [67](#), [116](#)
- [40] G. D. R. J. Birgeneau, J. Cordes and A. D. Woods, “Normal modes of vibration in nickel,” Phys. Rev., vol. 136, 1964. [68](#), [363](#)
- [41] X.-G. Lu, M. Selleby, and B. Sundman, “Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements,” Calphad, vol. 29, no. 1, pp. 68 – 89, 2005. [70](#), [363](#)
- [42] E. Wimmer, W. Wolf, J. Sticht, P. Saxe, C. B. Geller, R. Najafabadi, and G. A. Young, “Temperature-dependent diffusion coefficients from ab initio computations : Hydrogen, deuterium, and tritium in nickel,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 77, no. 13, pp. 1–12, 2008. [70](#), [95](#), [96](#), [109](#), [112](#), [143](#), [144](#), [145](#), [153](#), [159](#), [167](#), [169](#), [365](#), [367](#), [368](#)
- [43] Y. Kraftmakher, “Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals,” Physics Reports, vol. 299, pp. 79–188, 1998. [72](#)
- [44] H. Bakker, “Curvature in the In D versus 1/T plot for self-diffusion in nickel at temperatures from 980 to 1400 °C,” Physica status solidi, vol. 569, 1968. [72](#)
- [45] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle, “Self-Diffusion i n Nickel at Low Temperatures,” Physica status solidi B, vol. 689, pp. 689–698, 1976. [72](#), [74](#), [83](#), [84](#), [85](#)

- [46] J. Wolffs, M. Franz, and D. Schmid, "VACANCY FORMATION IN NICKEL AND a-NICKEL-CARBON ALLOY," *Acta Metallurgica*, vol. 45, no. 11, pp. 4759–4763, 1997. [72](#)
- [47] K. Lynn, C. Snead, and J. Hurst *J. Phys. F*, vol. 10, p. 1753, 1977. [72](#)
- [48] J. L. Campbell, C. W. Schulte, and J. A. Jackman, "Temperature dependence of positron trapping in silver and nickel," *J. Phys. F : Metal Phys.*, vol. 7, no. 10, pp. 1985–1991, 1977. [72, 74](#)
- [49] G. Dlubek, O. Brümmer, and N. Meyendorf *Phys. Status Solidi A*, vol. 39, p. 95, 1977. [72](#)
- [50] S. Nanao, K. Kurabayashi, S. Tanigawa, and M. Doyama, "Studies of defects at thermal equilibrium and melting in Cu and Ni by positron annihilation," *J. Phys. F : Metal Phys.*, vol. 7, no. 8, pp. 1403–1419, 1977. [72, 74, 84, 85](#)
- [51] H. Matter, J. Winter, and W. Triftshäuser *Appl. Phys.*, vol. 20, p. 135, 1979. [72](#)
- [52] W. Schüle and R. Scholz, "Point defects and defect interactions in metals edited by j.-i. takamura, m. doyama and m. kiritani," *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 40, 1984. [72](#)
- [53] Y. Glazkov *High Temp.*, vol. 25, p. 51, 1987. [72](#)
- [54] W. Wycisk and M. Feller-Kniepmeier, "Quenching experiments on high-purity nickel," *physic status solidi A*, vol. 37, pp. 183–191, 1976. [72, 73](#)
- [55] D. C. Connors, V. H. C. Crisp, and R. N. West, "The effects of vacancies on positron annihilation in cadmium," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 1, pp. 355–362, 1971. [73](#)
- [56] R. W. Siegel, *Points Defects and Defect Interactions in Metals.* j takamura ed., 1982. [74](#)
- [57] H. Scholz, "Messungen der absoluten leerstellenkonzentration in nickel und geordneten intermetallischen nickel-legierungen mit einem differentialdilatometer." [74, 79](#)
- [58] Y. Wang, *Étude ab initio des interactions hydrogènes-défauts dans les métaux cfc : cas des lacunes et des* PhD thesis, Université Paul Sabatier Toulouse, 2014. [74](#)

- [59] L. Delczeg, B. Johansson, and L. Vitos, “Assessing common density functional approximations for the,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, pp. 1–10, 2009. [74](#)
- [60] P. K. Nandi, M. C. Valsakumar, S. Chandra, H. K. Sahu, and C. S. Sundar, “Efficacy of surface error corrections to density functional theory calculations of vacancy formation energy in transition metals,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, 2010. [74](#)
- [61] R. A. Johnson, “Point-defect calculations for fcc lattice,” *Physical Review*, vol. 145, no. 2, 1966. [74](#)
- [62] N. Q. Lam and L. Dagens, “Calculations of the properties of single and multiple defects in nickel,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 1373, 1986. [74](#), [84](#), [85](#), [87](#)
- [63] A. A. Vasilyev, V. V. Sirotinkin, and A. I. Melkrer, “Small Vacancy Clusters in Nickel,” *Physica status solidi B*, vol. 537, pp. 537–544, 1985. [74](#), [84](#), [85](#)
- [64] N. K. Das, T. Shoji, T. Nishizumi, T. Fukuoka, T. Sugawara, R. Sasaki, T. Tatsuki, H. Yuya, K. Ito, K. Sakima, K. Tsutsumi, S. Ooki, Y. Sueishi, and K. Takeda, “First-principles calculations of hydrogen interactions with nickel containing a monovacancy and divacancies,” *Material Research Express*, vol. 076505, pp. 1–10, 2017. [74](#), [84](#), [85](#), [296](#)
- [65] A. V. Subashiev and H. H. Nee, “Hydrogen trapping at divacancies and impurity-vacancy complexes in nickel : First principles study,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 487, pp. 135–142, 2017. [74](#), [84](#), [109](#), [296](#)
- [66] L. Kornblit, “Single vacancy formation energies in fcc metals,” *Physica*, pp. 45–50, 1982. [74](#)
- [67] X. Zhang and G. Lu, “Electronic origin of void formation in fcc metals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 174102, pp. 1–6, 2008. [74](#), [84](#)
- [68] A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, “Breakdown of the arrhenius law in describing vacancy formation energies : The importance of local anharmonicity revealed by *Ab initio* thermodynamics,” *Phys. Rev. X*, vol. 4, p. 011018, Feb 2014. [75](#)

- [69] B. Cheng and M. Ceriotti, “Computing the absolute gibbs free energy in atomistic simulations : Applications to defects in solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 054102, Feb 2018. [75](#)
- [70] X. Zhang, B. Grabowski, T. Hickel, and J. Neugebauer, “Calculating free energies of point defects from ab initio,” *Computational Materials Science*, vol. 148, pp. 249 – 259, 2018. [75](#)
- [71] Y. Gong, B. Grabowski, A. Glensk, F. Körmann, J. Neugebauer, and R. C. Reed, “Temperature dependence of the gibbs energy of vacancy formation of fcc ni,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 214106, Jun 2018. [75](#), [76](#), [79](#), [80](#), [363](#), [364](#)
- [72] H. Mehrer and A. Seeger, “Interpretation of Self-Diffusion and Vacancy Properties in Copper,” *Physica status solidi*, vol. 313, 1969. [83](#)
- [73] L. N. Q, S. J. Rothman, H. Mehrer, and L. J. Nowicki, “Self-Diffusion in Silver at Low Temperatures,” *Physica status solidi B*, vol. 57, 1973. [83](#)
- [74] J. G. E. M. Backus, H. Bakker, and H. Mehrer, “Self-diffusion measurements in silver at low temperatures using single crystals and slightly deformed crystals,” *Physica status solidi B*, vol. 64, 1974. [83](#)
- [75] A. Seeger and H. Mehrer, “Interpretation of Self-Diffusion and Vacancy Properties in Gold,” *Physica status solidi B*, vol. 29, 1968. [83](#)
- [76] G. Neumann, “A Model for the Calculation of Monovacancy and Divacancy Contributions to the Impurity Diffusion in Noble Metals,” *Physica status solidi B*, vol. 329, pp. 329–341, 1987. [83](#), [84](#), [87](#)
- [77] E. H. Megchiche, C. Mijoule, and M. Amarouche, “First principles calculations of vacancy-vacancy interactions in nickel : thermal expansion effects.,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 22, no. 48, p. 485502, 2010. [84](#), [85](#)
- [78] R. A. Johnson, “Calculations of Small Vacancy and Interstitial Clusters for an fee Lattice*,” *Physical Review*, vol. 152, no. 1965, 1966. [84](#), [85](#), [86](#), [87](#), [364](#)

- [79] U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller, and P. H. Dederichs, “Vacancy-solute interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd,” *Physical Review B*, vol. 43, no. 12, pp. 9487–9497, 1991. [85](#)
- [80] G. Neumann and C. Tujin, “Divacancy jumps in face-centred cubic metals : THe geometrically correct saddle point at (3/8 1/8 1/8),” *Physica B*, vol. 396, pp. 41–43, 2007. [84, 86, 364](#)
- [81] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy, “Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principles calculations : The case of self-interstitials and cavities,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, pp. 211–220, 2014. [84, 85, 296](#)
- [82] N. Q. Lam, N. V. Doan, and L. Dagens, “Multiple defects in copper and silver,” *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 15, pp. 799–808, 1985. [84, 86](#)
- [83] R. A. Johnson, “Point defect calculations for copper,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 26, pp. 75–80, 1965. [84](#)
- [84] D. Connétable, É. Andrieu, and D. Monceau, “First-principles nickel database : Energetics of impurities and defects,” *Computational Materials Science*, vol. 101, pp. 77–87, 2015. [94, 95, 96, 98, 99, 100, 101, 106, 109, 114, 120, 145, 146, 147, 148, 151, 152, 159, 169](#)
- [85] S. Stafford and R. McLellan, “The permeability of hydrogen in nickel,” *Scr. Met.*, vol. 9, pp. 1195–1199, 1975. [94](#)
- [86] A. Atrens, D. Mezzanotte, N. Fiore, and M. Genshaw, “Electrochemical studies of hydrogen diffusion and permeability in ni,” *Corr. Sci.*, vol. 20, pp. 673–684, 1980. [94](#)
- [87] Y. Yamanishi, T. Tanabe, and S. Imoto, “Hydrogen permeation and diffusion through pure fe, pure ni and fe-ni alloys,” *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 24, no. 1, pp. 49–58, 1983. [94, 142, 261](#)
- [88] A. Brass and A. Chanfreau, “Electrochemical permeation of hydrogen in high purity nickel at 100c,” *Scr. Metall. Mater.*, vol. 24, pp. 499–504, 1990. [94](#)
- [89] D. Kuhn and H. Johnson, “Transient analysis of hydrogen permeation through nickel membranes,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, pp. 2901–2908, 1991. [94, 261](#)

- [90] D. Arantes, X. Huang, C. Marte, and R. Kirchheim, “Hydrogen diffusion and permeation in micro- and nanocrystalline nickel,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 41, pp. 3215–3222, 1993. 94
- [91] D. Doyle, G. Palumbo, K. Aust, A. El-Sherik, and U. Erb, “The influence of intercrys-talline defects on hydrogen activity and transport in nickel,” *ActaMetall. Mater.*, vol. 43, pp. 3027–3033, 1995. 94, 142
- [92] R. F. Abdulrahman and A. Hendry, “The Solubility of Nitrogen in Liquid Pure Nickel,” *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, vol. 32B, pp. 1095–1101, 1999. 94, 101
- [93] L. Mirkova, G. Maurin, M. Monev, and C. Tsvetkova, “Hydrogen coevolution and per-meation in nickel electroplating,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 33, pp. 93–100, 2003. 94
- [94] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, and X. Feaugas, “The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel,” *Scr. Mater.*, vol. 66, pp. 37–40, 2012. 94
- [95] T. Otsuka, M. Shinohara, H. Horinouchi, and T. Tanabe, “Hydrogen permeation in iron and nickel alloys around room temperature,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 442, no. 1, Supplement 1, pp. S726 – S729, 2013. FIFTEENTH INTERNATIONAL CONFE-RENCE ON FUSION REACTOR MATERIALS. 94
- [96] S. Stafford and R. McLellan, “The solubility of hydrogen in nickel and cobalt,” *Acta Metall.*, vol. 22, pp. 1463–1468, 1974. 94, 261
- [97] W. Arnoult and R. McLellan, “Thermodynamics of transition metal-hydrogen solid so-lutions,” *Acta Metall.*, vol. 21, pp. 1397–1403, 1973. 94
- [98] S. Stafford and R. McLellan, “The thermodynamic properties of the fe-ni-h ternary system,” *Acta Metall.*, vol. 24, pp. 553–558, 1976. 94
- [99] R. McLellan and W. Oates, “The solubility of hydrogen in rhodium, ruthenium, iridium and nickel,” *Acta Metall.*, vol. 21, pp. 181–185, 1973. 94, 261
- [100] R. McLellan and P. Sutter, “Thermodynamics of the hydrogen-nickel system,” *Acta Metall.*, vol. 32, pp. 2233–2239, 1984. 94, 261

- [101] N. Bourgeois, J.-C. Crivello, A. Saengdeejing, Y. Chen, P. Cenedese, and J.-M. Joubert, “Thermodynamic modeling of the ni–h system,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 43, pp. 24546–24557, 2015. [95](#), [96](#), [364](#)
- [102] Y. Wang, D. Connétable, and D. Tanguy, “Influence of trap connectivity on H diffusion : Vacancy trapping,” *Acta Materialia*, vol. 103, pp. 334–340, 2016. [95](#), [143](#)
- [103] W. Yu, “Ab initio calculation of h interactions with defects in fcc metals : crack tip dislocations and vacancies.” [95](#), [96](#), [113](#), [210](#)
- [104] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy, “Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principle calculations : The case of self-interstitials and cavities,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, pp. 211–220, 2014. [95](#), [210](#)
- [105] A. Metsue, A. Oudriss, and X. Feaugas, “Hydrogen solubility and vacancy concentration in nickel single crystals at thermal equilibrium : New insights from statistical mechanics and ab initio calculations,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 656, pp. 555–567, 2016. [95](#), [96](#), [109](#), [331](#)
- [106] J. J. Lander, H. E. Kern, and A. L. Beach, “Solubility and diffusion coefficient of carbon in nickel : reaction rates of nickel-carbon alloys with barium oide,” *Journal of Applied Physics2*, vol. 23, no. 12, 1952. [97](#), [100](#), [145](#), [146](#), [147](#), [169](#), [367](#)
- [107] E. T. Turkdogan, R. A. Hancock, and S. I. Herlitz, “The solubility if graphite in manganese, cobalt, and nickel,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, pp. 274–277, 1956. [97](#)
- [108] K. Natesan, “Thermodynamics of Carbon in Nickel, Iron-Nickel and Iron-Chromium-Nickel Alloys,” *Metallurgical Transactions*, vol. 4, no. November, pp. 2557–2566, 1973. [97](#), [100](#)
- [109] W. W. Dunn, R. B. McLellan, and W. A. Oates, “The solubility of carbon in cobalt and nickel,” *Transactions of the metallurgical society of AIME*, vol. 242, 1968. [97](#), [100](#), [113](#)
- [110] T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, and J. Chipman, “Thermodynamics of the Fcc Fe-Ni-C and Ni-C Alloys,” *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 2199–2208, 1971. [97](#)

- [111] K. K. Rao and M. E. Nicholson, “The solubility of Carbon in Cobalt-Nickel Alloys at 1000°C,” Transactions of the metallurgical society of AIME, vol. 227, pp. 1029–1030, 1963. [97](#)
- [112] M. Hasebe, H. Ohtani, and T. Nishizawa, “Effect of Magnetic Transition on Solubility of Carbon in bcc Fe and fcc Co-Ni Alloys,” Metallurgical Transactions A, vol. 16, no. May, pp. 913–921, 1985. [97](#), [98](#)
- [113] C. J. Smithells and C. E. Ransley, “The Diffusion of Gases through Metals. III. The Degassing of Nickel and the Diffusion of Carbon Monoxide through Nickel,” Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 155, 1936. [97](#), [146](#), [150](#), [169](#), [367](#)
- [114] M. Singleton and P. Nash, “The C-Ni (Carbon-Nickel) System,” Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 10, no. 2, pp. 121–126, 1989. [98](#), [99](#), [364](#)
- [115] A. Gabriel, C. Chatillon, and I. Ansara, “Thermochemical and phase diagram analysis of the Ni-C, Co-C, and Co-Ni-C systems,” High temperature science, vol. 25, no. 1, pp. 17–54, 1988. [98](#)
- [116] L. L. Oden and N. A. Gokcen, “C-Ni and Al-C-Ni Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of C in the Alloys from 1550 °C to 2300 °C,” Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 28, pp. 2453–2458, 1997. [98](#)
- [117] D. J. Siegel and J. C. Hamilton, “First principles study of the solubility, diffusion and clustering of C in Ni,” Phys. Rev. B, vol. 68, no. 094105, 2003. [98](#), [99](#), [100](#), [109](#), [120](#), [146](#), [147](#), [159](#), [169](#), [367](#)
- [118] Y.-a. Zhu, Y.-c. Dai, D. Chen, and W.-k. Yuan, “First-principles study of carbon diffusion in bulk nickel during the growth of fishbone-type carbon nanofibers,” Carbon, vol. 45, pp. 21–27, 2007. [98](#), [99](#), [100](#)
- [119] H. Amara, C. Bichara, and F. Ducastelle, “Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals : Application to the Ni-C system,” Physical Review B, vol. 79, pp. 1–17, 2009. [98](#), [99](#)

- [120] A. Sieverts, “The absorption of gases by metals,” Zeitschrift für Metallkunde, vol. 21, p. 37–46, 1929. [101](#), [328](#)
- [121] V. Fedorchenko, V. Averin, and M. Samarin Dokl. Akad Nauk SSSR, vol. 183, pp. 894–96, 1968. [101](#)
- [122] R. Lappalainen and A. Anttila, “Annealing behaviour of implanted nitrogen in bulk and evaporated ni,” Applied Physics A, vol. 42, pp. 263–267, Apr 1987. [101](#)
- [123] H. A. Wriedt, “The N-Ni (Nitrogen-Nickel) System 14.0067,” Bulletin of Alloy Phase Diagrams, vol. 6, no. 6, pp. 558–563, 1985. [101](#)
- [124] A. Fernández Guillermet and K. Frisk, “Thermodynamic properties of ni nitrides and phase stability in the ni-n system,” International Journal of Thermophysics, vol. 12, pp. 417–431, Mar 1991. [101](#), [102](#), [364](#)
- [125] A. Seybolt, dissertation. Yale university, New Haven, CT, 1936. [102](#), [103](#), [113](#)
- [126] S. Goto, K. Nomaki, and S. Koda, “Internal oxidation of nickel alloys containing a small amount of chromium,” JAP INST METALS J, vol. 31, no. 4, pp. 600–606, 1967. [102](#), [148](#), [151](#)
- [127] R. Barlow and P. J. Grundy, “The Determination of the Diffusion Constants of Oxygen in Nickel and alpha-ironby an Internal Oxidation Method,” Journal of Materials Science, vol. 4, pp. 797–801, 1969. [102](#), [150](#)
- [128] C. B. Alcock and P. B. Brown, “Physicochemical Factors in the Dissolution of Thoria in Solid Nickel,” Metal Science Journal, vol. 3, pp. 116–120, 1969. [102](#), [104](#), [148](#), [149](#), [150](#), [151](#), [335](#), [365](#)
- [129] J.-W. Park and C. J. Altstetter, “The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel,” Metallurgical Transactions A, vol. 18, no. 1, pp. 43–50, 1987. [103](#), [104](#), [113](#), [148](#), [149](#), [151](#), [152](#), [335](#), [365](#)
- [130] A. Prillieux, Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature Fe-Ni alloys. June 2017. [103](#), [104](#), [151](#), [168](#), [365](#), [368](#)
- [131] W. Gale and T. Totemeier, Smithells Metals Reference Book. [104](#), [365](#)

- [132] J. P. Neumann, T. Zhong, and Y. A. Chang, “The Ni-O (Nickel-Oxygen) System,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 2, pp. 141–144, 1984. [105](#), [365](#)
- [133] E. H. Megchiche, M. Amarouche, and C. Mijoule, “First-principles calculations of the diffusion of atomic oxygen in nickel : thermal expansion contribution.,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 19, p. 296201, 2007. [105](#), [106](#), [151](#), [152](#), [367](#)
- [134] H. Z. Fang, S. L. Shang, Y. Wang, Z. K. Liu, D. Alfonso, D. E. Alman, Y. K. Shin, C. Y. Zou, A. C. T. van Duin, Y. K. Lei, and G. F. Wang, “First-principles studies on vacancy-modified interstitial diffusion mechanism of oxygen in nickel, associated with large-scale atomic simulation techniques,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 043501, jan 2014. [105](#), [106](#), [151](#), [152](#)
- [135] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, and V. Vignal, “A variable charge molecular dynamics study of the initial stage of nickel,” *Applied Surface Science*, vol. 256, 2010. [105](#)
- [136] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, and V. Vignal, “A variable charge molecular dynamics study of the initial stage of nickel oxidation,” *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 20, pp. 5968–5972, 2010. [105](#)
- [137] S. Garruchet, O. Politano, P. Arnoux, and V. Vignal, “Diffusion of oxygen in nickel : A variable charge molecular dynamics study,” *Solid State Communications*, vol. 150, no. 9-10, pp. 439–442, 2010. [105](#)
- [138] A. D. Vita and M. J. Gillan, “The ab initio calculation of defect energetics in aluminium,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 3, no. 33, p. 6225, 1991. [105](#)
- [139] Y. Wang, D. Connétable, and D. Tanguy, “Influence of trap connectivity on H diffusion : Vacancy trapping,” *Acta Materialia*, vol. 103, pp. 334–340, 2016. [109](#)
- [140] D. Connétable, M. David, A. Prillieux, D. Young, and D. Monceau, “Impact of the clusterization on the solubility of oxygen and vacancy concentration in nickel : a multi-scale approach,” *J. Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 1063–1072, 2017. [109](#)

- [141] M. David and D. Connétable, “Diffusion of interstitials in metallic systems, illustration of a complex study case : aluminum,” *J. Phys. : Condensed Matter*, vol. 29, p. 455703, 2017. [110](#), [121](#), [154](#), [155](#), [156](#), [367](#)
- [142] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, “Oxidation energies of transition metal oxides within the gga+ u framework,” *Physical Review B*, vol. 73, p. 195107, 2006. [113](#), [257](#), [287](#)
- [143] D. Connétable *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075209, 2010. [119](#)
- [144] C. Wolverton, V. Ozolin, and M. Asta, “Hydrogen in aluminum : First-principles calculations of structure and thermodynamics,” *Physical Review B*, pp. 1–16, 2004. [121](#)
- [145] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, “A fast and robust algorithm for bader decomposition of charge density,” *Comput. Mater. Science*, vol. 36, p. 354, 2006. [126](#)
- [146] E. Clouet, S. Garruchet, H. Nguyen, M. Perez, and C. Becquart, “Dislocation interaction with in alpha-fe : a comparison between atomic simulations and elasticity theory,” *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 3450–3460, 2008. [134](#)
- [147] D. Connétable and M. David, “Study of vacancy-(h,b,c,n,o) clusters in al using dft and statistical approaches : Consequences on solubility of solutes,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 748, pp. 12 – 25, 2018. [135](#), [137](#)
- [148] N. Fernandez, Y. Ferro, and D. Kato, “Hydrogen diffusion and vacancies formation in tungsten : Density functional theory calculations and statistical models,” *Acta Materialia*, vol. 94, pp. 307–318, 2015. [138](#)
- [149] H. Wipf, *Diffusion of hydrogen in metals*, pp. 51–91. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1997. [142](#), [143](#), [366](#)
- [150] L. Katz, M. Guinan, and R. J. Borg, “Diffusion of H₂, D₂, and T₂ in single-crystal Ni and Cu,” 1971. [142](#), [144](#), [367](#)
- [151] W. Eichenauer, W. Loser, and H. Witte *Z. Metallkde.*, vol. 56, p. 287, 1965. [142](#)
- [152] D. Di Stefano, M. Mrovec, and C. Elsässer, “First-principles investigation of quantum mechanical effects on the diffusion of hydrogen in iron and nickel,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 22, p. 224301, 2015. [143](#), [144](#), [145](#), [367](#)

- [153] Y. Wang, D. Connétable, and D. Tanguy, “Hydrogen influence on diffusion in nickel from first-principles calculations,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 91, no. 9, pp. 1–9, 2015. [143](#), [159](#), [296](#)
- [154] D. Connétable and M. David, “Diffusion of interstitial species (h and o atoms) in fcc systems (al, cu, co, ni and pd) : contribution of first and second order transition states.,” submitted, 2018. [143](#)
- [155] J. Völkl and G. Alefeld, *Hydrogen in Metals*. Springer, New York, 1978. [144](#), [145](#), [169](#), [367](#)
- [156] Y. Ebisuzaki, W. J. Kass, and M. O’Keeffe, “Isotope effects in the diffuson and solubility of hydrogen in nickel,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 46, no. 4, pp. 1373–1378, 1967. [144](#), [367](#)
- [157] Y. Ebisuzaki and M. O’Keeffe *Journal of Chemical Physics*, vol. 48, p. 1867, 1967. [144](#), [367](#)
- [158] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*. Springer, Berlin. [145](#), [169](#)
- [159] T. A. Massaro and E. E. Petersen, “Bulk Diffusion of Carbon14 through Polycrystalline Nickel Foil between 350 and 700°C,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 13, pp. 5534–5539, 1971. [145](#), [146](#), [367](#)
- [160] B. S. Berry, “Diffusion of carbon in nickel,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 8, pp. 3792–3793, 1973. [145](#), [167](#), [368](#)
- [161] B. S. Berry, “Diffusion of carbon in nickel,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 8, 1973. [146](#), [367](#)
- [162] H. Lafitau, P. Gendrel, and L. Jacque *C.R. Acad.Sci. C*, vol. 263, p. 1033, 1966. [146](#), [367](#)
- [163] B. Walker, V. Johnson, W. Hahn, and J. Wood *Trans. Met. Soc. AIME*, vol. 242, p. 1233, 1968. [146](#), [367](#)
- [164] M. Matosyan and V. Golokov *Izv. Akad. Nauk. Arm. SSSR Fiz.*, vol. 2, p. 352, 1967. [146](#), [367](#)

- [165] R. Smith Trans. Metall. Soc. AIME, vol. 236, p. 1224, 1966. [147](#)
- [166] J. Cermak and H. Mehrer Acta Metall. Mater., vol. 42, p. 1345, 1994. [147](#), [169](#)
- [167] U. Krupp and H.-J. Christ, “Internal nitridation of nickel-base alloys. part i. behavior of binary and ternary alloys of the ni-cr-al-ti system,” Oxidation of Metals, vol. 52, p. 277, 1998. [147](#), [148](#), [168](#), [367](#), [368](#)
- [168] U. Krupp and H.-J. Christ, “Internal nitridation of nickel-base alloys. part ii. behavior of quaternary ni-cr-al-ti alloys and computer-based description,” Oxidation of Metals, vol. 52, p. 314, 199. [147](#), [169](#)
- [169] D. P. Whittle, Y. Shida, G. C. Wood, F. H. Stott, and B. D. Bastow, “Enhanced diffusion of oxygen during internal oxidation of nickel-base alloys,” Philosophical Magazine A, vol. 46, no. 6, pp. 931–949, 1982. [148](#)
- [170] G. J. Lloyd and J. W. Martin, “The Diffusivity of Oxygen in Nickel Determined by Internal Oxidation of Dilute Ni–Be Alloys,” Metal Science Journal, vol. 6, pp. 7–11, 1972. [148](#)
- [171] A. Prillieux, Hydrogen and water vapour effects on oxygen solubility and diffusivity in high temperature alloys PhD thesis, 2017. [150](#), [335](#), [367](#)
- [172] A. D. Le Claire, Diffusion of C, N, and O in metals, in : Landolt- Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Springer, Berlin, Springer ed., 1990. [150](#)
- [173] H. Eyring J. Chem. Phys., vol. 3, p. 107, 1935. [153](#)
- [174] D. Connétable and M. David, “Diffusion of interstitial species (h and o atoms) in fcc systems (al, cu, co, ni and pd) : contribution of first and second order transition states,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 768, pp. 105–112, 2018. [155](#)
- [175] D. Connétable, Y. Wang, and D. Tanguy, “Segregation of hydrogen to defects in nickel using first-principles calculations : The case of self-interstitials and cavities,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 614, pp. 211–220, 2014. [222](#), [223](#), [224](#), [225](#), [226](#), [370](#)
- [176] D. Connétable, M. David, D. Young, and D. Monceau, “Impact of the clusterization on the solubility of oxygen and vacancy concentration in nickel : A multis-scale approach,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 708, 2017. [223](#), [224](#), [225](#), [370](#)

- [177] T. Schuler, Impact of vacancy-solute clusters on the aging of α -Fe solid solutions. Theses, Université Paris Sud - Paris XI, Sept. 2015. [254](#)
- [178] H. Osono, T. Kino, Y. Kurokawa, and Y. Fukai, “Agglomeration of hydrogen-induced vacancies in nickel,” Journal of Alloys and Compounds, vol. 231, pp. 41–45, 1995. [295](#)
- [179] H. Zheng, B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena, “Electronic structure and binding energies of hydrogen-decorated vacancies in Ni,” Physical Review B, vol. 55, no. 7, pp. 4174–4181, 1997. [296](#)
- [180] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer, “Ab initio study of H-vacancy interactions in fcc metals : Implications for the formation of superabundant vacancies,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 89, no. 14, pp. 1–18, 2014. [296](#)
- [181] D. Tanguy, Y. Wang, and D. Connétable, “Stability of vacancy-hydrogen clusters in nickel from first principles calculations,” Acta Materialia, vol. 78, pp. 135–143, 2014. [296, 305](#)
- [182] R. H. Bricknell and D. A. Woodford, “The mechanism of cavity during high temperature oxidation of nickel,” Acta Metallurgica, vol. 30, pp. 257–264, 1982. [311](#)
- [183] H. Rydberg, M. Dion, N. Jacobson, E. Schröder, P. Hyldgaard, S. I. Simak, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der Waals Density Functional for Layered Structures,” Physical Review Letters, vol. 91, no. 12, pp. 1–4, 2003. [316](#)
- [184] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der Waals Density Functional for General Geometries,” Physical Review Letters, vol. 92, no. 24, pp. 22–25, 2004. [316](#)
- [185] C.-j. Yu, G.-c. Ri, U.-g. Jong, Y.-g. Choe, and S.-j. Cha, “Refined phase coexistence line between graphite and diamond from density-functional theory and van der Waals correction,” Physica B : Physics of Condensed Matter, vol. 434, pp. 185–193, 2014. [316](#)
- [186] R. Nazarov, T. Hickel, and J. Neugebauer, “First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron,” Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 82, no. 22, pp. 1–11, 2010. [332](#)

[187] W. M. Robertson, “Hydrogen permeation and diffusion in inconel 718 and incoloy 903,”
1977. [335](#)

Table des figures

2.1 Représentation schématique du théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn. Les petites flèches indique la solution de l'équation de Schrödinger usuelle où le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ détermine le potentiel, l'ensemble des états du système $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ incluant l'état fondamental $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$ qui permet d'obtenir la densité électronique de ce dernier. La longue flèche ("HK") symbolise le théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn [8].	13
2.2 Représentation schématique de la relation engendrée par l'ansatz de Kohn et Sham (KS) entre le système de particules en interactions (à gauche) et le système de particules fictif sans interactions (à droite). Pour rappel "HK" traduit le théorème d'unicité de Hohenberg et Kohn [8].	15
2.3 Schéma de la boucle d'auto-cohérence utilisé en DFT afin de résoudre la convergence des calculs d'énergie et de la densité électronique.	18
2.4 Représentation schématique d'un cristal constitué a) d'un réseau périodique de nœud et b) d'un motif d'atome dont la combinaison des 2 forme le dit cristal (c).	23
2.5 Représentation du système étudié (cellule aux bords verts avec le défaut en bleu) et de ses répliques périodiques (cellules aux bords rouges avec le défaut violet).	25
2.6 Évolution de l'énergie d'un atome de nickel dans une maille primitive <i>cfc</i> en fonction du paramètre de E_{cut} et de la finesse du maillage de la grille de point \mathbf{k}	26

2.7	Représentations schématiques des différents chemins de diffusion possibles dans un système cubique à faces centrées. a) Chemins de diffusions entre 2 sites interstitiels identiques : octaédriques o_1 et o_2 , 2 sites tétraédriques t_1 et t_2 ; b) Chemins de diffusions entre 2 sites interstitiels différents : octaédrique o et tétraédriques t , octaédrique o et M , ainsi que tétraédrique t et M	34
2.8	Représentation schématique de l'évolution de l'énergie du système au cours d'un saut élémentaire de l'atome se déplaçant (représenté par une boule verte) entre 2 sites interstitiels du réseau d'atome de la matrice (représentés par des boules jaunes).	35
2.9	Résumé de la méthodologie de la théorie de la diffusion aléatoire via plusieurs états de transition afin de déterminer le coefficient de diffusion d'une espèce.	39
2.10	Représentation de la maille conventionnelle de Bravais et de la maille primitive de la structure cubique à faces centrées. Les 2 sites tétraédriques (boules rouges) et le site octaédrique (boule bleue) appartenant à la maille primitive sont également représentés.	40
2.11	(Image extraite de la présentation [30]) Représentation de l'espace des phases du système et du chemin de plus basse énergie reliant 2 bassins d'énergie minimale (<i>Initial</i> et <i>Final</i>). Les sphères grises représentent les images intermédiaires du système discréétisant le chemin réactionnel. L'encadré en haut à gauche représente les forces s'exerçant sur l'image <i>i</i>	43
2.12	Représentation schématique des opérations permettant le calcul de l'énergie libre d'Helmoltz et du volume de formation (a) de liaison (b) et de ségrégation (c).	53
2.13	Représentation schématique d'un partitionnement à l'aide de volume de Voronoï, obtenu avec le code voro++[33] : dans le cas d'un réseau de 32 atomes de nickel avec un atome en site octaédrique (a) ou tétraédrique (b).	55
3.1	À gauche le diagramme de phase température-pression du nickel [34] et à droite le diagramme de phase Cu-Ni.[35].	61

3.2	Motif et réseau de la maille primitive du nickel (en haut), et motif et réseau de la maille de Bravais (cubique) du nickel (en bas). Les vecteurs (u_i) et (a, b, c) sont les vecteurs définissant la maille.	62
3.3	Évolution de l'énergie de la maille primitive en fonction du paramètre de maille avec et sans magnétisme. Nous avons aussi reporté l'évolution de la pression sur la boîte de simulation et du moment magnétique.	64
3.4	À gauche, nous avons représenté de la structure de bande électronique du nickel (up et down). À droite, nous avons représenté la première zone de Brillouin des cfc avec les principales directions cristallographiques.	66
3.5	Représentation de la densité d'états du nickel. À droite nous avons représenté la densité totale par spin (up et down) et à gauche les densités projetées sur les différentes types d'orbitales (s, p et d).	67
3.6	Densité de charges du nickel, vue selon l'axe [111].	67
3.7	Représentation de la structure de bande des modes de vibration du nickel et de sa densité d'états : à droite un calcul effectué par déplacements finis sur une boîte de simulation de $2 \times 2 \times 2$, à gauche en DFTP sur une maille primitive (D. Connétable, non publié). Les triangles sont les données expérimentales [40].	68
3.8	Évolution de l'enthalpie de vibration du nickel pur en fonction de T, calculs réalisés avec différents critères de convergence (nombre de points \mathbf{k}).	69
3.9	Représentation l'expansion thermique du paramètre de maille et du volume molaire du nickel : comparaison théorie/expérience [41].	70
3.10	Évolution de l'énergie de Gibbs d'une lacune en fonction de la température, d'après Gong [71].	76
3.11	Évolution de l'énergie de formation d'une lacune en fonction de la taille de la boîte de simulation.	77
3.12	Comparaison de la structure de bande de vibration entre le nickel pur (à gauche) et le nickel avec une lacune (à droite), calculs réalisés sur une maille $2 \times 2 \times 2$. Nous remarquerons une levée de dégénérescence de nombreux modes de vibration lors de la formation de la lacune.	78

3.13 Entropie de formation de la lacune dans Ni d'après Gong [71].	79
3.14 À gauche, évolution de la concentration en mono-lacune en fonction de $1/T$ en prenant en compte l'entropie de formation de la lacune, à droite, le coefficient de diffusion de la lacune et de l'auto-diffusion.	80
3.15 Différence de charge au voisinage d'une mono-lacune.	81
3.16 Chemin réactionnel de la lacune obtenu par MEP avec 5 images intermédiaires.	82
3.17 Représentation schématique des différentes configurations de bi-lacunes dans les cfc : de gauche à droite la 1NN (a), 2NN (b) et 3NN (c).	84
3.18 À gauche, nous avons reproduit le chemin de migration de la bi-lacunes proposée par Johnson [78]. Les carrés représentent les lacunes et le cercle hachuré représente l'atome qui migre. Les lignes courbées indique les 2 chemins de migration possible et étant au-dessus du triangle dans le plan définie par la bi-lacunes et l'atome qui diffuse. Les flèches bleues représentent les chemins géométriquement identiques aux 2 premiers en noirs. À droite, nous avons représenté l'état de transition au cours de la migration de la bi-lacune sans dissociation. La sphère rose représente l'ancien point selle contenu dans le plan formé par les 2 lacunes et l'atome diffusant, la boule rouge est le nouveau point selle dont les coordonnées sont spécifiées par Neumann [80]. Le point selle est doublement dégénéré mais la dégénérescence n'est pas représenté sur le schéma.	86
3.19 Différences de charge au voisinage d'une bi-lacune en 1NN.	89
3.20 Différences de charge au voisinage d'une bi-lacune 2NN et 3NN.	90
3.21 Chemin réactionnel de la bi-lacune calculé par NEB : à gauche celle d'une 1NN en 2NN, à droite d'une 1NN en 3NN.	91
4.1 Fraction molaire expérimentale de H dans Ni.	95
4.2 Diagramme de phase du système binaire Ni-H, d'après Bourgeois [101].	96
4.3 Diagramme de phase du système binaire Ni-C, d'après Singleton [114].	99
4.4 Diagramme de phase du binaire Ni-N [124].	102

4.5	Énergie libre d'excès pour O dans Ni pur. Les symboles vides ont été obtenus à la pression d'équilibre Ni/NiO alors que les pleins sont à l'équilibre Fe/FeO [130]. ○ [131], △ [128] et □ [129] , d'après Prillieux [130].	104
4.6	Diagramme de phase du binaire Ni-O, d'après Neumann [132]. La pression en O_2 est en bar.	105
4.7	Représentation symbolique des sites octaédriques (à gauche) et tétraédriques (au centre) dans la structure cfc, nous avons aussi représenté à droite le site <i>M</i>	107
4.8	Représentation schématique des volumes délimités par un site octaédrique (en bleu) et tétraédrique (en rouge) dans la structure cfc à gauche, et dans la structure cc à droite. Le volume associé au site M (en vert) au sein de la structure cfc est représenté au centre.	108
4.9	Structures de bande de vibration et densité d'état projetée sur chaque type d'atome, associée au site <i>M</i> pour l'azote (à gauche) et le carbone (à droite) dans l'aluminium.	111
4.10	Représentation du paysage énergétique de H dans Ni, calcul présenté par Wimmer <i>et al.</i> [42].	112
4.11	Structures de bande de vibration (<i>vBAND</i>) pour les sites d'insertion : de haut en bas nous avons représenté les atomes de H et C, et de gauche à droite pour les sites <i>o</i> , <i>t</i> et <i>M</i> . Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires.	117
4.12	Structures de bande de vibration (<i>vBAND</i>) pour les sites d'insertion : de haut en bas nous avons représenté les atomes de N et O, et de gauche à droite pour les sites <i>o</i> , <i>t</i> et <i>M</i> . Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires.	118
4.13	Structures de bande de vibration (<i>vBAND</i>) pour atomes en substitution : de gauche à droite C, N et O. Les énergies sont en THz. Les bandes négatives correspondent aux fréquences imaginaires (trois fois dégénérées), et sont associées aux modes de l'atome substitué.	119
4.14	Zoom sur l'instabilité de vibration de C dans les sites tétraédriques dans Ni.	119

4.15 Exemple de calcul de déplacements carrés moyens (\bar{d}_T unités en \AA^2) de tous les atomes de la boîte de simulation contenant 32 atomes de Ni et un atome de O en site octaédrique en fonction de la température. Chaque courbe représente le déplacement carrés moyens d'un atome de la boîte dans la direction désirée.	122
4.16 Tracé des contours de densité de charge, $\Delta\rho$, lorsque les sites sont remplis : pour les atomes de H (sphère blanche), C (sphère marron), N (sphère rouge) et O (sphère bleue) dans leurs configurations stables. Les atomes de nickel sont représentés par des sphères noires. Nous avons utilisé la même échelle pour tous les tracés.	127
4.17 <i>eDOS</i> des atomes de H et O dans les sites <i>o</i> , <i>t</i> et <i>M</i> . Les lignes bleues représentent la <i>eDOS</i> de l'interstitiel, les lignes jaunes les contributions des atomes de Ni 1NN de l'atome <i>X</i> , et les lignes noires représentent la contribution des autres atomes. Les <i>eDOS</i> sont projetées respectivement sur les orbitales <i>s</i> (tracés à gauche), les orbitales <i>p</i> (au centre) et les orbitales <i>d</i> (à droite). La contribution positive (respectivement négative) correspond au spin up (resp. down). Le niveau de Fermi est en 0.	129
4.18 <i>eDOS</i> avec un atome de C dans un site <i>t</i> (au-dessus), <i>o</i> (milieu) et <i>M</i> (au-dessous). Nous avons utilisé les mêmes codes couleurs que l'image 4.17.	130
4.19 <i>eDOS</i> avec un atome N dans un site <i>t</i> (au-dessus), <i>o</i> (milieu) et <i>M</i> (au-dessous). Nous avons utilisé les mêmes codes couleurs que l'image 4.17.	131
4.20 Moment magnétique au voisinage de l'hydrogène et du carbone.	133
4.21 Moment magnétique au voisinage de l'azote et de l'oxygène.	134
4.22 Évolution des coefficients du tenseur dipolaire en fonction de la taille de la boîte de simulation utilisée dans Ni pour le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène en insertion.	135
4.23 Évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température T, pour des paramètres des simulations calculées à différentes températures.	139
5.1 Coefficients de diffusion expérimentaux de H dans Ni, d'après Wipf [149].	143

5.2	À gauche, les coefficients de diffusion théorique de H, D et T dans Ni obtenu par Wimmer [42] et comparés aux données expérimentales de H [155, 150]. Le ratio de la diffusivité de l'hydrogène et du Deutérium est représenté dans l'encart : comparaison théorie et expérience [156, 157]. À droite, le coefficient de diffusion théorique de H dans Ni obtenu par Di Stefano [152] et comparé aux données expérimentales de H de Volkl [155].	144
5.3	Comparaison des différents coefficients de diffusion du carbone dans le nickel [161] : • Massaro [159], ◊ Smithells [113], □ Lander [106], ◌ Lafitau [162], △ Walker [163], ▽ Matosyan [164] et + Wert [23].	146
5.4	Énergie d'activation du carbone diffusant <i>o-t-o</i> et <i>o-o</i> calculé par NEB (valeurs GGA), d'après Siegel [117].	147
5.5	Coefficients de diffusion expérimental de l'azote dans différents alliages Ni-Cr-Ti/Al, d'après Krupp [167].	148
5.6	Permeabilité de l'oxygène au sein du nickel. Les nombres présent à côtés des coubes correspondent au numéro des références au sein de l'article.	149
5.7	Coefficient de diffusion de O dans Ni, d'après Prillieux [171].	150
5.8	Chemin de réaction de O dans Ni par NEB, Megchiche [133].	152
5.9	Évolution de l'énergie le long des chemins de diffusion pour a) l'hydrogène dans la direction <i>o</i> ⇔ <i>t</i> , b) le carbone C le-long du chemin <i>o</i> ⇔ <i>M</i> , c) l'azote <i>M-o-t-M</i> et d) O le-long du chemin <i>o-t</i> dans l'aluminium [141].	155
5.10	Représentation des chemins de migration pour O dans Al. [141] : l'état de transition est un point à droite ou à gauche du point <i>M</i> , on a donc 2 chemins possibles pour aller de <i>t</i> vers <i>t</i> par le même chemin.	156
5.11	Chemins lorsque <i>t</i> et <i>o</i> sont stable (a) et lorsque l'on doit prendre les sites <i>t</i> , <i>o</i> et <i>M</i> (b).	157
5.12	Paysage énergétique calculé en NEB pour a) l'hydrogène le-long de <i>o-t</i> , b) le carbone le-long <i>o-M</i> , c) l'azote selon <i>M-o-t-M</i> et d) l'oxygène le-long du chemin <i>o-t</i>	158

5.13 Évolution des énergies de migration en fonction de la température pour chacune des espèces considérées.	160
5.14 Probabilités de saut de l'atome d'hydrogène en fonction de T pour des données calculées à 0K.	161
5.15 Probabilités de saut de l'atome d'hydrogène en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.	162
5.16 Probabilités de saut de l'atome du carbone en fonction de T pour des données calculées à 0K.	163
5.17 Probabilités de saut de l'atome de carbone en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.	164
5.18 Probabilités de saut de l'atome de l'azote en fonction de T pour des données calculées à 0K.	165
5.19 Probabilités de saut de l'atome de l'oxygène en fonction de T pour des données calculées à 0K.	166
5.20 Probabilités de saut de l'atome de l'oxygène en fonction de T calculées avec des données extrapolées à 600 et 1200K.	166
5.21 Coefficients de diffusion : comparaison entre résultats théorique et données expérimentales. Les données expérimentales ont été extraites des travaux de Berry [160] pour le carbone, du papier de Wimmer [42] pour l'hydrogène.	167
5.22 Coefficients de diffusion : comparaison entre résultats théorique et données expérimentales. Les données expérimentales ont été extraites des travaux de Krupp [167] pour l'azote et du manuscrit de thèse de A. Prillieux [130] pour l'oxygène.	168

6.1 Représentation des configurations des amas XY . a) (respectivement b)) X est en site octaédrique, sphère rouge (respectivement site tétraédrique, sphère violette foncée) et Y en site octaédrique $1NN$ (sphère bleue foncée), $2NN$ (sphère bleue) et $3NN$ (sphère bleue claire). c) X est en site tétraédrique (sphère violette foncée) et Y en site tétraédrique $1NN$ (sphère rose foncée), $2NN$ (sphère rose) et $3NN$ (sphère rose claire). d) X est en site octaédrique (sphère rouge) et Y en site M $1NN$ (sphère verte foncée), $2NN$ (sphère verte) et $3NN$ (sphère verte claire).	176
6.2 Représentation des différences de densités de charge a) $\Delta\rho_l(^oN_1^oN)$, b) $\Delta\rho_l(^tN_1^tN)$ et c) $\Delta\rho_l(^oN_1^M N)$	190
6.3 Représentation des différences de densités de charge de liaison a) $\Delta\rho_l(^oH_1^oH)$, b) $\Delta\rho_l(^oC_1^oC)$, c) $\Delta\rho_l(^oN_1^oN)$ et d) $\Delta\rho_l(^oO_1^oO)$	191
6.4 Représentation des différences de densités de charge de liaison a) $\Delta\rho_l(^oH_3^oH)$, b) $\Delta\rho_l(^oC_3^oC)$, c) $\Delta\rho_l(^oN_3^oN)$ et d) $\Delta\rho_l(^oO_3^oO)$	192
6.5 Représentation des différentes configurations des amas VX où a) X occupe un site M , b) un site tétraédrique et c) un site octaédrique.	206
6.6 Représentation de l'amas VC (sphère blanche : lacune et la sphère noire : carbone) initialement en configuration V_3^tC qui converge vers une configuration de type “dumbbell”.	209
6.7 Différence de densité de charge de formation des amas VH, VC, VN et VO dans la configuration V_1^oX . Les différences de charges représentées appartiennent au plan (001) comme représenté schématiquement en bas à droite de chaque différence de densité (plan en rouge). La lacune est représentée par une sphère blanche, les atomes de nickel sont représentés par des sphères jaunes et les atomes H, C, N et O en insertion sur un site octaédrique sont représentés par une sphère rose, noire, bleu et rouge.	214

6.8 Différence de densité de charge de liaison des amas VH, VC, VN et VO dans la configuration V_1^oX . Les différences de charges représentées appartiennent au plan (001) comme représenté schématiquement en bas à droite de chaque différence de densité (plan en rouge). La lacune est représentée par une sphère blanche, les atomes de nickel sont représentés par des sphères jaunes et les atomes H, C, N et O en insertion sur un site octaédrique sont représentés par une sphère rose, noire, bleu et rouge.	215
7.1 Représentation schématique des différentes configurations étudiées pour les amas X_n : a) les amas X_3 , b) les amas X_4 , c) les amas X_5 et d) les amas X_6	219
7.2 Graphiques des énergies de formation (1 ^{ere} ligne), de liaison (2 ^{eme} ligne) et de ségrégation (3 ^{eme} ligne) des amas X_n , en fonction du nombre d'atomes constitutants l'amas.	220
7.3 Graphiques des volumes de formation (1 ^{ere} ligne), de liaison (2 ^{eme} ligne) et de ségrégation (3 ^{eme} ligne) des amas X_n , en fonction du nombre d'atomes constitutants l'amas.	221
7.4 Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VX_n . La sphère blanche de chaque configuration correspond à la lacune et les sphères grises correspondent aux atomes X.	223
7.5 Graphiques des énergies de formation (1 ^{ere} ligne), de liaison (2 ^{eme} ligne) et de ségrégation (3 ^{eme} ligne) des amas VX_n , en fonction du nombre d'atomes présents au sein de l'amas. Les valeurs d'énergies de VH_n et VO_n proviennent respectivement des articles [175] et [176].	225
7.6 Représentation des configurations VX_2 supplémentaires : les 2 atomes au sein des configurations $\mathcal{C}^5(VX_2)$ et $\mathcal{C}^6(VX_2)$ sont distants d'une longueur d ($O_2(g)$) qui correspond à la longueur de la liaison au sein de la molécule diatomique de X_2	227

7.7	Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas V_2X . Les sphères blanches correspondent à des lacunes, la grise correspond un atome H, C, N ou O.	229
7.8	Représentation des 2 configurations supplémentaires pour l'amas V_2O où l'atome O est en site tétraédrique.	230
7.9	De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation par rapport à V_2 et de ségrégation par rapport à VX des différentes configurations étudiées pour les amas V_2X	231
8.1	Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VOX . La sphère blanche correspond à la lacune, la grise correspond à l'oxygène et la sphère noire à H, C ou N.	234
8.2	De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation, par rapport à l'amas VO , et l'énergie de ségrégation, par rapport à l'amas VX , des différentes configurations étudiées pour les amas VOX	236
8.3	Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas O_2Y . Les sphères grises correspondent aux atomes d'oxygène et la sphère noire à l'atome X étant soit H, C ou N.	238
8.4	De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, de liaison, de ségrégation par rapport à O_2 et de ségrégation par rapport à OX des différentes configurations étudiées pour les amas O_2X	239
8.5	Représentation des différentes configurations étudiées pour les amas VO_2Y . La sphère blanche correspond à la lacune, les 2 grises correspondent aux atomes d'oxygène et la noire à l'atome X.	241
8.6	Représentation de la configuration atteinte (image de gauche) par les amas VO_2X initialement en configuration $\mathcal{C}^1(VO_2X)$, et des configurations atteintes par les amas VO_2H , VO_2C et VO_2N initialement en configuration $\mathcal{C}^2(VO_2X)$	241
8.7	De haut en bas et de gauche à droite : énergie de formation, liaison, ségrégation par rapport à VO_2 et ségrégation par rapport à VOX des différentes configurations étudiées pour les amas VO_2X	243

10.1 a) Représentation schématique de la configuration $V_{11}^{oo}X_1^oY$ de la famille d'amas VXY . b) Représentation des 6 sites octaédriques $1NN$ (sphères rouges) de la lacune (sphère bleue). c) Représentation des 4 sites octaédriques $1NN$ (sphères marrons) de la lacune étant en même temps $1NN$ de X	255
10.2 Évolution de l'énergie de formation des défauts H_n et VH_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(H_2)$	259
10.3 Évolution des concentrations totales d'hydrogène et de lacunes en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(H_2)$: -4.88, -4.20 et -3.52 eV.	260
10.4 (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 300$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et (c) répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H. . .	262
10.5 (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 600$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et (c) répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H. . .	263
10.6 (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de H à $T = 1200$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H et (c) répartition des atomes H au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de H. . .	264
10.7 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'hydrogène fixée à 1 at ppm.	265
10.8 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'hydrogène fixée à 100 at ppm.	266

10.9 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'hydrogène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'hydrogène fixée à 1000 at ppm.	267
10.10 Évolution de l'énergie de formation des défauts C_n et VC_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(C_2)$	269
10.11 Évolution des concentrations totales de carbone et de lacunes en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(C)$: -10.05, -9.35 et -8.70 eV.	270
10.12 (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de C à 600K. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C.	271
10.13 (a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de C à 1800K. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de C.	273
10.14 Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 1 at ppm.	274
10.15 Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 10^2 at ppm.	275
10.16 Évolution des concentrations des différents défauts contenant du carbone et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale de carbone fixée à 10^3 at ppm.	276
10.17 Évolution de l'énergie de formation des défauts N_n et VN_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(N_2)$	277

10.18 Évolution des concentrations totales d'azote et de lacune en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(N)$: -9.15, -8.45 et -7.85 eV.	278
10.19(a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de N à $T = 300$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N.	280
10.20(a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de N à $T = 600$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de N.	281
10.21 Évolution des concentrations des différents défauts contenant l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 1×10^{-2} at ppm.	283
10.22 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 1 at ppm.	284
10.23 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'azote et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'azote fixée à 100 at ppm.	285
10.24 Évolution de l'énergie de formation des défauts O_n et VO_n en fonction du potentiel chimique de référence $\mu_{at}(O_2)$	286
10.25 Évolution des concentrations totales d'oxygène et de lacune en fonction de la température pour 3 valeurs de potentiel chimique $\mu_{at}(O)$: -6.0, -5.45 et -5.05 eV.	287
10.26(a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 300$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.	288

10.27(a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 900$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.	289
10.28(a) Évolution des concentrations des défauts en fonction de la concentration totale de O à $T = 1500$ Kelvin. (b) Répartition des lacunes au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O et (c) répartition des atomes C au sein des différents défauts en fonction de la concentration totale de O.	291
10.29 Évolution des concentrations des différents défauts contenant l'oxygène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température pour une concentration totale d'oxygène fixée à 1×10^{-2} at ppm.	292
10.30 Évolution des concentrations des différents défauts contenant de l'oxygène et des lacunes et bi-lacunes en fonction de la température, pour une concentration totale d'oxygène fixée à 1×10^2 at ppm.	293
10.31 Évolution du rapport des fractions de concentrations totales de lacunes (R_V) lorsque la concentration totale en H, C, N et O est de 1000 sur celles de 10 at. ppm en fonction de la température.	294
10.32 Évolution de la fraction de lacunes des différents amas VH_n obtenue avec le modèle LTE (gauche) et obtenue par Wang <i>et. al.</i> (droite) pour une concentration totale de H fixée à 10^3 at. ppm.	296
10.33(a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[H_{tot}] = 1$ at. ppm et $[O_{tot}] = 1$ at. ppm. Les fractions en lacunes au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et H (c).	299
10.34(a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[H_{tot}] = 500$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-3}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et H (c).	300

10.35(a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[C_{tot}] = 10^2$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-3}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et C (c).	301
10.36(a) Évolution des concentrations de la population d'amas en fonction de la température pour les concentrations totales $[N_{tot}] = 10^2$ at. ppm et $[O_{tot}] = 10^{-2}$ at. ppm. Les fractions en lacune au sein des différents amas (b) ainsi que les fractions en O et N (c).	303
A.1 Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de H_2 en fonction de T.	318
A.2 Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de N_2 en fonction de T.	319
A.3 Évolution de l'enthalpie, entropie et potentiel chimique de la molécule de O_2 en fonction de T.	320
B.1 a) Récapitulatif des étapes de l'algorithme via l'exemple d'un amas de type X_2Y	323
C.1 Énergie libre de Gibbs d'excès de la dissolution de l'oxygène dans le nickel pur.	336
D.1 Évolution des énergies de formation, liaison et ségrégation en fonction du volume de formation, liaison et ségrégation pour les différents amas X_n	341

Liste des tableaux

3.1	Paramètre de maille (a_o , en Å), énergie de cohésion (E_{coh} , en eV/atome) et moment magnétique (μ_B en magnéton de Bohr par atome) expérimental et théorique du nickel cfc. Les valeurs théoriques sont calculées avec et sans magnétisme. Les valeurs expérimentales ont été mesurées à température ambiante.	63
3.2	Constantes élastiques (C_{ij}), coefficient de compressibilité (B), module d'Young (E) et coefficient de Poisson (ν) du nickel : comparaison théorie/expérience [36].	65
3.3	Énergie de formation H_{1v}^f , de migration E_{1v}^m (en eV), entropie de formation, S_{1v}^f (en unité de k_B) et volume de formation Ω_{1v}^f en unité de Ω_o , volume d'un atome de nickel.	74
3.4	Énergie de formation E_{2v}^f , de liaison E_{2v}^b et de migration E_{2v}^m en eV d'une bi-lacunes au sein du nickel.	85
3.5	Énergie de formation (E_{2v}^f) et de liaison (E_{2v}^b) de bi-lacunes. La référence pour l'énergie de liaison est prise égale à l'énergie d'une mono-lacune, c'est-à-dire, 1.435 eV.	88
4.1	Énergie de solubilité de l'hydrogène en sites octaédriques et tétraédriques (en eV). Nous y avons inclus l'énergie de point zéro.	96
4.2	Limite de solubilité du carbone dans le nickel (en at. ppm) à différentes températures T (en Kelvin), données rapportées dans la littérature.	97
4.3	Énergie de solubilité du carbone en sites octaédriques et tétraédriques (en eV) ainsi que la différence ΔE entre l'énergie de solubilité de C en site tétraédrique et octaédrique.	100

4.4	Données expérimentales de l'oxygène dans Ni.	104
4.5	Énergie de solubilité de l'oxygène en sites octaédriques et tétraédriques (en eV).	106
4.6	Énergies de formation (E_f , en eV), énergies de point zéro ou ZPE ("zero point energy", en eV) et enthalpies de formation (H_f , en eV). ΔH correspond à la différence en énergie du site i (o , t , M ou en substitution) avec le site o	110
4.7	$\bar{d}_T[X]$ (en Å) est le déplacement carré moyen de l'atome X dans ses sites stables calculé à 0K et à 1200K, et pour la direction [010] pour tous les sites, et pour les directions [010] et [101] pour les sites M	123
4.8	Charge de Bader (\mathcal{B}_C , en unité d'électron). Entre parenthèses, nous avons reporté la charge utilisée dans le pseudo-potentiel de chaque atome X . Volume de formation (Ω_f) et de Voronoï (\mathcal{V}_{voro} en Å ³), et différence entre le volume de formation et le volume de Voronoï $\Delta\mathcal{V}$ (en Å ³). Les volumes de Voronoï des sites libres o , t et M sont égaux à 5.44, 5.76 et 5.72 Å ³ , respectivement.	124
4.9	Moment magnétique (en μ_B) de l'atome inséré et de l'atome de Ni 1NN. Nous donnons aussi le moment magnétique total de la super-cellule. Pour information, le moment magnétique total d'une super-cellule sans impureté est égal à 68.15 μ_B	132
4.10	Tenseurs dipolaires élastiques (\mathcal{P}_{ij} en eV).	136
4.11	Énergie de formation (H^f , en eV) et enthalpies de vibration (H_{vib}^f , en eV) pour différentes températures : 0, 600, 1200, 1500 et 1800 K.	138
5.1	Données expérimentales et théoriques de l'énergie d'activation (E_a , en meV et kJ/mol) et du préfacteur de l'ajustement par une loi d'Arrhenius (D_o en m^2/s^{-1}).	145
5.2	Données expérimentales du coefficient de diffusion de l'oxygène dans Ni.	151
5.3	Données expérimentales et théoriques de l'énergie d'activation (E_a , en eV), et énergies de migration.	152
5.4	Nous reportons les énergies de migration des différents chemins (E_m , en eV).	159
5.5	Énergies d'activation (E_a , en eV) et coefficients de diffusion (D_o , en m^2/s) obtenus d'un ajustement sur une loi d'Arrhenius : comparaison entre valeurs théoriques et expérimentales.	169

6.1	Énergies de formation E_f , de liaison E_l ainsi que le facteur de multiplicité géométrique \mathcal{G}_{conf} des différents amas de type X_2 de configuration. Les charges de Bader \mathcal{B}_C (en unité d'électron e^-) des 2 atomes de la paire sont également données.	175
6.2	Volume de formation V_f , de ségrégation Ω_{seg} , différence de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ et la différence entre le volume de formation et la variation de volume de Voronoï $\Delta\Omega_f$ des différents amas de type X_2 de configuration.	184
6.3	Rapport \mathcal{R}_Ω de la variation de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Vor}$ sur le volume de formation Ω_f des différents amas de type X_2 pour différentes configurations.	187
6.4	Configuration, facteur de multiplicité géométrique, énergies de formation E_f , de liaison E_l et charges de Bader des atomes des paires XY	194
6.5	Volume de formation Ω_f , de ségrégation Ω_{seg} et la différence de volume de Voronoï des 2 atomes de la paire $\delta\mathcal{V}_{Voro}(1,2)$ ainsi que le total $\delta\mathcal{V}_{Voro}$. La différence de volume $\Delta\mathcal{V}_{Voro}$ entre Ω_f et $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ est également reportée ainsi que le rapport \mathcal{R}_Ω entre la différence de volume de Voronoï $\delta\mathcal{V}_{Voro}$ sur le volume de formation Ω_f	199
6.6	Énergies de formation E^f , de liaison E^b , volume de formation V^f et volume de Voronoï \mathcal{V}_{Vor} des différents amas de VX de configuration θ_i^{VX} ayant la multiplicité géométrique \mathcal{M}_i et pour lequel V et X sont séparés par la distance $\delta \times a_0$. δ_i est la position initiale, et δ_f la position finale.	206
7.1	Énergie de formation, de liaison, et de ségrégation ainsi que le volume de formation, de liaison et de ségrégation de l'amas VO_2 suivant les configurations supplémentaires représentées figure 7.6.	228
8.1	Angle dans le ternaire O-X-O pour les différentes configurations considérées. Nous donnons aussi leurs énergies de formation.	240

A.1	Θ_t , Θ_v et Θ_r (en K) sont les températures de translation, vibration et rotation définis dans l'équation A.1. Nous donnons aussi différentes grandeurs : I_r (10^{-46} kg.m ²), la distance inter-atomique (d , en Å), σ et q_e , ZPE est l'énergie de point zéro (en meV).	317
B.1	Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type X_2 , XY et VX	324
B.2	Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type X_n , VX_n et V_2X	325
B.3	Facteurs de multiplicité géométrique $\mathcal{G}_i(\mathcal{A})$ des différents amas de type VOX , O_2X et VO_2X	326