

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

SPECIALITE : Physique
OPTION : Physique des Matériaux

Présentée par
Kahina LOUNIS

**Etude théorique de la stabilité des agrégats de lacunes,
des complexes lacunes-oxygène et Simulation
Monte-Carlo cinétique de la diffusion des complexes
lacune-oxygène dans le nickel solide**

Devant le jury d'examen composé de :

Said BOUARAB	Professeur	U.M.M.T.O	Président
El Hocine MEGCHICHE	Maître de conférences A	U.M.M.T.O	Rapporteur
Aziz El KECHAI	Maître de conférences A	U.M.M.T.O	Examineur
Imad BELABBAS	Maître de conférences A	U.Béjaia	Examineur
Dalila HAMMOUTENE	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Hamid BOUZAR	Professeur	U.M.M.T.O	Examineur

A la mémoire de ma mère.

A mon père.

Remerciements

Avant tout, je tiens à remercier mon directeur de thèse El Hocine MEGCHICHE qui m'a aidé et soutenu tout au long de mon travail, et qui n'a jamais manqué de m'orienter et de me conseiller pour la concrétisation de ce travail. Ce fut une chance pour moi de travailler sous sa direction. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je remercie Monsieur Said BOUARAB pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Hamid BOUZAR le directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ), de m'avoir fait l'honneur d'être parmi le Jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur Aziz EL KECHAI de m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir aussi accepté de participer à ce jury de thèse en tant qu'examineur.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Imad BELABBAS et Madame Dalila HAMMOUTENE, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur Hand ZENIA pour l'intérêt et les aides qu'il a accordé à notre travail. Un ensemble de scripts C++, qu'il a élaborés, nous ont permis de gagner du temps appréciable dans nos calculs.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ).

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus profonds à tous les membres de ma famille de m'avoir toujours encouragé et de croire en moi. Un merci particulier pour mon père, qui n'a pas cessé de m'encourager tout au long de mes études.

Enfin, un grand merci à Nacer, pour son soutien, sa présence et aussi sa générosité (merci d'être aussi compréhensif).

Tous les calculs de ce travail ont été effectués sur un calculateur ASELKAM (Unité de Calcul Intensif) de Laboratoire de Physique et Chimie Quantique de l'Université de Tizi-Ouzou,

Résumé

Ce travail rentre dans le cadre de l'étude des défauts ponctuels (amas de lacunes) dans le nickel solide avec une approche théorique de type statique moléculaire implémentée dans le code LAMMPS. En premier lieu, nous présentons la stabilité des amas de lacunes V_n ($n= 1-19$ lacunes) soumis aux différents paramètres externes, à savoir les effets de la température et de contrainte en utilisant le potentiel EAM. Nous avons trouvé que la stabilité de ces agrégats de lacunes augmente avec l'augmentation de leur taille, et que les amas de lacunes s'agglomèrent préférentiellement dans des conformations tridimensionnelles. La présence de ces défauts induit une diminution de la limite élastique par rapport à la structure parfaite. En deuxième lieu, nous avons étudié la stabilité des complexes lacunes-oxygène (V_mO_1 $m=1-3$) en utilisant deux méthodes : (a) semi-empirique avec le potentiel réactif ReaxFF, et (b) *ab initio* en utilisant le code VASP. L'oxygène au sein des cavité V_m est plus stable comparativement aux sites interstitiels conventionnels du système non défectueux. Cette stabilité croît avec la dimension de la cavité considérée. Ce qui suggère que la présence d'oxygène en solution dans la matrice facilite le processus de ségrégation de lacunes dans le système. L'étude de la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n montre que les amas V_1 et V_2 peuvent capturer ou piéger jusqu'à 14 et 22 oxygènes, respectivement. Comparativement à l'approche *ab initio*, le potentiel ReaxFF reproduit qualitativement les différents résultats. Cependant, sur le plan quantitatif, les deux approches aboutissent à des énergies de liaison légèrement différentes. Concernant les calculs de type Monte Carlo cinétique (KMC), nous avons effectué des calculs préliminaires afin d'établir, dans un premier temps, les profils de diffusion de la monolacune et de la bilacune (auto-diffusion), ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le Ni. Les résultats obtenus pour les constantes relatives à l'auto-diffusion et la diffusion de l'oxygène interstitiel montrent de bons accords avec les mesures expérimentales trouvées dans la littérature.

Mot-clés : Nickel, amas de lacunes, complexes lacunes-oxygène, oxydation, statique moléculaire.

Abstract

The present work is concerned with the study of point defects (vacancy clusters) in solid nickel employing a classical molecular statics approach, implemented in the LAMMPS code. Firstly, we present the effects of external parameters, namely, temperature and strain, on the stability of the vacancy clusters (V_n , $n = 1$, until 19) using embedded-atom potentials. The results obtained show that the stability of the vacancy clusters increases with their increasing size, and that the vacancies aggregate preferentially in three-dimensional conformations. The presence of the defects, inside the structure, leads to a significant decrease in the elastic limit, when compared to that of the perfect system. Secondly we studied the stability of vacancy-oxygen complexes (V_mO_1 $m=1-3$) in bulk nickel using two methods of calculation : (a) semi-empirical with the reactive potential ReaxFF, and (b) *ab initio* using the VASP code. The results indicate that atomic oxygen inside the vacancy clusters is more stable than at the conventional interstitial sites of the perfect Ni system. The stability of atomic oxygen inside a cavity increases with the cavity's size. This suggests that presence of solute oxygen inside the host nickel, would assist the vacancy segregation process. The study of the stability of the complexes V_1O_n et V_2O_n show that the clusters V_1 and V_2 can trap up to 14 and 22 oxygen atoms, respectively. We also conducted kinetic Monte Carlo (KMC) simulations to establish, at first, the diffusion profiles of a monovacancy, a divacancy (self-diffusion), as well as of oxygen inside Ni. The results obtained concerning the diffusion constants of self-diffusion and oxygen diffusion are in very good agreement with the experimental measurements reported in the literature.

Keywords : Nickel, vacancy clusters, vacancies-oxygen complexes, oxidation, molecular statics.

Table des matières

Introduction	1
1 Dynamique moléculaire et approche <i>ab initio</i>	5
1.1 Introduction	5
1.2 Dynamique moléculaire	6
1.2.1 Équations du mouvement	6
1.2.2 Algorithmes d'intégration de l'équation du mouvement	6
1.2.2.1 Algorithme de Verlet	6
1.2.2.2 Algorithme Leapfrog (saute-mouton)	7
1.2.2.3 Algorithme Verlet-Vitesse	8
1.2.3 Choix du pas de temps δt	9
1.2.4 Conditions aux limites périodiques	10
1.2.5 Potentiel d'interaction EAM (Embedded Atom Model)	10
1.2.6 Code LAMMPS	11
1.2.6.1 Structure du script d'entrée de LAMMPS	11
1.2.6.2 Fichiers de sortie de LAMMPS	12
1.3 Approche <i>ab initio</i>	12
1.3.1 Bases théoriques	13
1.3.1.1 Principe	13
1.3.1.2 Formulation de Kohn et Sham : La théorie de la fonctionnelle de la densité	14
1.3.1.3 Approximations supplémentaires pour la résolution des équations de Kohn et Sham	16
1.3.1.3.1 Théorème de Bloch	16
1.3.1.3.2 Intégration dans la zone de Brillouin et points k	17

1.3.1.3.3	Pseudopotentiels	17
1.3.2	Code de calcul : VASP	18
1.3.2.1	La mise en œuvre	18
1.4	Conclusion	19
2	Stabilité des multi-lacunes dans le nickel solide	21
2.1	Problématique	21
2.2	Revue bibliographique sur les amas de lacunes	22
2.2.1	Travaux théoriques	22
2.2.2	Travaux expérimentaux	23
2.3	Validation du potentiel EAM : étude des propriétés physiques du nickel massif	26
2.3.1	Stabilité des phases CFC et CC	26
2.3.2	Coefficient d'expansion thermique	27
2.3.3	Densité volumique	28
2.3.4	Constantes élastiques	29
2.3.5	Module d'incompressibilité	29
2.4	Étude des multilacunes V_n ($n=1-19$) à 0 K et sous contraintes	30
2.4.1	Étude à 0 K	30
2.4.1.1	Taille de la supercellule	30
2.4.1.2	Stabilité relative des petits amas de lacunes V_n ($n=2-8$) dans différentes conformations	31
2.4.2	Étude sous contraintes uniaxiale et volumétrique	37
2.4.2.1	Contrainte uniaxiale	37
2.4.2.2	Contrainte volumétrique (hydrostatique)	40
2.5	Effets des amas de lacunes sur la limite élastique du nickel	41
2.6	Étude à température finie sous contraintes : contribution des termes entropiques	45
2.6.1	Méthodologie de calcul	45
2.6.2	Résultats et discussions	48
2.6.2.1	Stabilité relative des agrégats V_n ($n=1 - 6$) en absence de contraintes	48
2.6.2.2	Effets conjugués de la température et des contraintes	51
2.7	Conclusion	56
3	Stabilité des complexes lacunes-oxygène dans le nickel. Étude statique moléculaire et <i>ab initio</i>	57

3.1	État de l'art : corrélation entre interaction lacunes-oxygène et processus d'oxydation des alliages à base de nickel	58
3.2	Étude statique moléculaire	60
3.2.1	Champ de force Réactif Force Field (ReaxFF)	60
3.2.2	Validation du potentiel ReaxFF	63
3.2.2.1	Paramètre de maille du nickel massif	63
3.2.2.2	Énergie de cohésion	64
3.2.2.3	Longueur de liaison et énergie de dissociation de la molécule d'oxygène	64
3.2.2.4	Stabilité de l'oxygène dans les sites interstitiels dans le nickel massif	65
3.2.3	Étude de la stabilité des complexes lacunes-oxygène	67
3.2.3.1	Procédure de calculs pour l'étude de la stabilité des complexes lacunes-oxygène	67
3.2.3.1.1	Stabilité des agrégats de lacunes V_m ($m=1$ à 3) :	67
3.2.3.1.2	Stabilité des complexes V_mO_1 :	67
3.2.3.1.3	Stabilité des complexes V_mO_n	68
3.2.4	Résultats et discussions	69
3.2.4.1	Stabilité des agrégats de lacunes V_m	69
3.2.4.2	Interactions entre l'oxygène et les agrégats de lacunes V_m ($m=1$ à 3)	71
3.2.4.2.1	Le complexe V_1O_1	71
3.2.4.2.2	Les complexes V_2O_1 et V_3O_1	73
3.2.4.3	Étude de la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n	76
3.2.4.3.1	Les complexes V_1O_n	76
3.2.4.4	Étude de la stabilité des complexes V_2O_n	82
3.3	Comparaison avec les calculs <i>ab initio</i>	84
3.3.1	Paramètres de calculs	84
3.3.1.1	Résultats	84
3.3.1.1.1	Complexes V_1O_n :	84
3.3.1.1.2	Complexes V_2O_n	85
3.4	Simulation des coefficients de diffusion : introduction aux simulations Monte-Carlo cinétique de la diffusion des complexes lacunes-oxygène	87

3.4.1	Introduction	87
3.4.2	Principe de la méthode : algorithme du temps de résidence	87
3.4.3	Implémentation	89
3.4.4	Résultats préliminaires	89
3.4.4.1	Auto-diffusion dans le nickel solide	89
3.4.4.2	Contribution des bilacunes dans le processus de diffusion dans le nickel	91
3.4.5	Diffusion de l'oxygène par un mécanisme interstitiel	94
3.4.6	Diffusion des complexes lacunes-oxygène dans le nickel	95
3.5	Conclusion	95
Conclusion générale		99
A Publication 1		103
A Publication 2		105
Table des figures		106
Liste des tableaux		110
Bibliographie		113

Introduction générale

A l'équilibre, tous les matériaux présentent des concentrations non négligeables de lacunes. Bien que cette concentration à l'état d'équilibre soit généralement faible, celle-ci peut augmenter sous l'influence de divers paramètres extérieurs, tels l'irradiation [1], la corrosion, l'oxydation et sous effet de contraintes mécaniques (déformation) [2, 3]. La condensation et la configuration des agrégats de lacunes dans les métaux et les alliages jouent un rôle prépondérant dans les processus d'endommagement et de fragilisation d'une grande variété de matériaux. Leur compréhension est d'une grande importance pour l'estimation et l'optimisation de la durée de vie des structures en question. D'un point de vue théorique, la recherche de moyens pour limiter l'aspect néfaste de ces défauts, consiste en premier lieu à comprendre les mécanismes de diffusion et les interactions entre les lacunes et les différentes espèces en solution (oxygène, soufre, carbone...) dans le matériau. Le but étant de mieux appréhender les différents mécanismes mis en jeu et d'apporter un certain nombre d'informations complémentaires pour clarifier les résultats expérimentaux. L'agrégation des lacunes au niveau des joints de grains joue un rôle important dans la ductilité [4], dans les processus de corrosion et d'oxydation de nickel et ses alliages [5–7]. Ces alliages sont connus pour leur bonne résistance aux phénomènes d'oxydation et de corrosion, ce qui explique leur utilisation dans de nombreux domaines technologiques, tels l'aéronautique et la production d'énergie. En particulier, les alliages 600 et 690 sont largement utilisés de nos jours dans le domaine de production d'énergie nucléaire où ils interviennent comme matériaux de base des tubes de générateurs de vapeur fonctionnelle dans des conditions extrêmes telles que des températures élevées et un environnement hautement corrosif.

Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées sur ce type d'alliages afin d'optimiser leurs performances dans le temps en prenant compte plusieurs paramètres intervenant dans le processus de vieillissement de la structure, qui sont de nature mécanique et physico-chimique. Concernant ces derniers (processus physico-chimique), l'influence des défauts de type lacunaire sur le processus de diffusion de l'oxygène, et donc dans la cinétique d'oxydation du métal en question, a été montrée expérimentalement [5, 6]. L'hypothèse avancée par ces expérimentateurs pour l'interprétation de ce phénomène est la diffusion accrue de

l'oxygène dans le métal, qui est due à une forte interaction entre l'oxygène et les lacunes initialement présentes dans le métal et/ou avec celles injectées durant le processus d'oxydation. D'après ces expérimentateurs [5,6] ce phénomène peut être expliqué par un processus physique évoluant selon les étapes suivantes :

1. Formation préférentielle des multilacunes (isolées et/ou sous forme de micro-cavités) au niveau des joints de grains ;
2. Drainage des oxygènes en solution dans le métal par les lacunes ;
3. Annihilation des lacunes au niveau des micro-cavités et libération des oxygènes transportés dans la cavité (piégeage) ;
4. Lorsque la pression partielle de l'oxygène dans la cavité atteint un seuil limite correspondant à la pression d'équilibre Ni/NiO, un processus d'oxydation depuis les cavités est alors enclenché et se propage le long des joints de grains. Ce qui conduit à la formation d'un germe d'oxyde depuis le cœur du métal.

Concernant les deux premières étapes, des études de type *ab initio* ont été effectuées par Megchiche [8] et Mijoule et al. [9] sur le système Ni-O contenant des défauts de type lacunaires, tels que les monolacunes et les bilacunes [8,9]. A l'issue de cette étude, ces auteurs ont constaté une forte interaction entre une monolacune et une bilacune avec un atome d'oxygène, en solution dans le nickel. Ils ont alors suggéré que ce type d'interaction pourrait jouer un rôle important dans la cinétique d'oxygène à l'intérieur du nickel. Ceci a été confirmé par la suite pour le cas du complexe monolacune-oxygène par des calculs de type *ab initio* [10–12], ainsi que de type dynamique moléculaire [13,14]. Fang et al. [11] et Zou et al. [14] ont abouti à une interaction de l'oxygène avec une monolacune de l'ordre de 1.26 eV et 1.12 eV, respectivement. Concernant les interactions des multilacunes avec l'oxygène (complexes bilacune-oxygène et trilacune-oxygène), et les interactions de plusieurs atomes d'oxygène avec une monolacune et une bilacune, à notre connaissance, en dehors des calculs effectués par Megchiche [8] et Mijoule et al. [9] sur le complexe bilacune-oxygène, nous n'avons trouvé aucune étude théorique dans la littérature. Ces deux auteurs ont mis en évidence une forte interaction entre une bilacune et l'oxygène. Cependant, pour compléter ces travaux, une étude, relative à la ségrégation de l'oxygène au sein des micro cavités formées par l'agrégation de lacunes au sein du métal, est alors nécessaire pour comprendre le mécanisme de germination de l'oxyde au cœur de la structure.

Par ailleurs, les études théoriques relatives à la formation et à la stabilité des agrégats de lacunes dans le nickel sont assez rares. Les seuls calculs disponibles dans la littérature sont

basés sur des méthodes semi-empiriques, telles que les calculs de type dynamique moléculaire [15–17], les calculs utilisant les potentiels EAM (Embedded Atom model) dans la l’approximation quasi-harmonique [18] et les calculs empiriques [19]. Dans ces travaux la taille des agrégats de lacunes étudiés est limitée à six lacunes et les effets externes, tels que les contraintes et la température, n’ont pas été pris en compte dans les calculs. En ce qui concerne les calculs *ab initio*, deux études ont été menées par Megchiche et *al.* [20, 21] sur les monolacunes et les bilacunes où les effets d’expansion thermique du réseau ont été pris en considération. Ils ont montré que ces effets ont une influence importante sur les énergies de formation et de liaison de la monolacune et de la bilacune et, donc, sur la stabilité de ces agrégats de lacunes.

Dans ce contexte, notre travail de thèse porte essentiellement sur la simulation numérique de la stabilité des agrégats de lacunes V_n de plus grande dimension avec n allant de 1 à 19 lacunes ainsi que sur les interactions de petits agrégats de lacune avec de multi-oxygènes en solution dans le nickel solide. Cette étude est fondamentale pour la compréhension des processus physico-chimiques intervenant dans la cinétique d’oxydation des alliages à base de nickel. L’étude est réalisée avec deux approches : de type *ab initio* et dynamique moléculaire. L’objectif de cette étude est, d’une part, d’inclure les effets de la température et des contraintes mécaniques dans le processus de formation des agrégats de lacunes, qui sont primordiaux pour une reproduction fidèle des conditions réelles d’usage du matériau. D’autre part, il vise aussi à déterminer le rôle joué par ces agrégats de lacunes dans la cinétique de l’oxygène dans le nickel massif. Tous les calculs de ce travail ont été effectués avec une proche théorique de type statique moléculaire implémentée dans le code de calcul LAMMPS (Scale Atomic Moléculaire Massively Parallèle Simulation) [22]. Notre choix pour ce code est motivé par sa parallélisation et par la disponibilité de grande variétés de potentiels d’interaction qui sont validés par l’utilisation récurrente de la communauté et l’activité de l’équipe de développement.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres. Le premier chapitre comporte deux parties. La première partie sera consacrée à la présentation des principes de base de la dynamique moléculaire implémentée dans le code de calcul LAMMPS [22], ainsi qu’à la description des potentiels d’interactions. La deuxième partie sera consacrée au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi qu’aux principales approximations nécessaires pour sa mise en œuvre. Plusieurs potentiels d’interactions de type EAM [23, 24] relatifs au nickel sont disponibles dans la bibliothèque de potentiels de LAMMPS. A cet effet, dans le deuxième chapitre, une étude systématique sur les différentes propriétés physiques de nickel massif a été menée afin de valider l’utilisation du potentiel EAM, développé par Foiles et

al. [24]. Par la suite, nous présentons l'étude de la stabilité relative des multilacunes V_n de plus grande dimension avec n allant de 1 à 19 lacunes dans le nickel, en tenant compte des paramètres physiques qui reproduisent les conditions réelles d'usage de la structure, à savoir la température et la contrainte. Nous considérons leur formation et les énergies de liaison dans différentes configurations.

Le dernier chapitre décrit essentiellement les interactions entre l'atome d'oxygène avec les agrégats de lacunes de dimension supérieure (de taille allant de 1 à 3 lacunes) et l'interaction de plusieurs atomes d'oxygène avec une monolacune et une bilacune en utilisant deux méthodes. La première est la dynamique moléculaire en utilisant le potentiel réactif ReaxF, récemment développé par Zou et *al.* [14], pour une bonne description du système Ni-O en volume et en présence de lacunes. Dans la deuxième méthode, les calculs sont effectués dans le cadre *ab initio* en utilisant le code VASP. Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons quelques résultats préliminaires issus de calculs de type Monte-Carlo cinétique concernant les coefficients de diffusion de la monolacune, bilacune (auto-diffusion) et de l'oxygène interstitiel dans le nickel.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale en résumant les principaux résultats obtenus et en présentant quelques perspectives ouvertes par ce travail.

Chapitre 1

Dynamique moléculaire et approche *ab initio*

1.1 Introduction

Les méthodes numériques sont des outils puissants non seulement pour comprendre et interpréter les données expérimentales, mais aussi, pour étudier les phénomènes qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Les méthodes numériques mises en œuvre dans ce travail sont la dynamique moléculaire et l'approche *ab initio*. La première méthode a été initialement conçue par Alder et Wainwright [25] à la fin des années 1950 dans laquelle ils envisageaient la modélisation du comportement de plusieurs centaines de particules en interaction classique. Cette méthode, basée sur des potentiels interatomiques classiques, consiste à simuler l'interaction d'un ensemble d'atomes ou molécules au cours du temps en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne. La seconde méthode repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger, sans utiliser de paramètres ajustables.

Dans ce chapitre, nous allons donc présenter les principes fondamentaux de la dynamique moléculaire, ainsi que les différents types de potentiels interatomiques utilisés pour sa résolution numérique. Ensuite, nous présentons la base des calculs *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations utilisées pour la résolution numérique l'équation de Schrödinger. La mise en œuvre de cette théorie est faite à travers le code de calcul VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), développé en 1991 à l'Institut de Physique Théorique de Vienne.

1.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode permettant de décrire l'évolution temporelle d'un ensemble d'atomes ou de molécules par l'intégration numérique des équations du mouvement, en utilisant les lois la mécanique classique newtonienne. Partant des positions initiales des atomes et la force d'interaction appliquée sur chacun d'entre eux, on détermine leur trajectoire en intégrant numériquement les équations du mouvement.

1.2.1 Équations du mouvement

La dynamique moléculaire peut être divisée principalement en deux étapes. La première consiste à calculer la force qui agit sur chaque particule du système. La deuxième étape est de suivre l'évolution temporelle du système par une intégration numérique des équations du mouvement. La force d'interaction $\vec{F}_i$ agissant sur un atome i est obtenue en dérivant la fonction d'énergie potentielle U par rapport à la position r_i des atomes :

$$\vec{F}_i = -\vec{\text{grad}} E(r_i). \quad (1.1)$$

Il existe plusieurs types de potentiels appropriés pour simuler divers systèmes voir paragraphe (1.2.5). Une fois la force connue, on peut déterminer l'accélération et la position de l'atome i en utilisant la seconde loi de Newton :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (1.2)$$

où m_i , $\vec{a}_i$, et r_i sont la masse, l'accélération et la position de l'atome i , respectivement.

1.2.2 Algorithmes d'intégration de l'équation du mouvement

La résolution analytique de l'équation différentielle du mouvement (équation 1.2) pour un système couplé de N particules en interaction est très difficile. Pour cela, l'intégration numérique, par discrétisation en pas de temps δt , est nécessaire. Il existe plusieurs algorithmes d'intégration pour résoudre cette équation. Parmi les méthodes les plus simples et les plus utilisées en dynamique moléculaire, on peut citer, à titre d'exemple, l'algorithme de Verlet [26, 27].

1.2.2.1 Algorithme de Verlet

La méthode introduite par Verlet [26, 27] pour intégrer cette équation, consiste à écrire deux développements de Taylor de la position $r(t)$ par rapport au temps t , l'un avec un décalage arrière ($t - \delta t$) et l'autre avec un décalage avant ($t + \delta t$) dans le temps.

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}(\delta t)^2 + \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\delta t)^3 + O(\delta t^4), \quad (1.3)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}(\delta t)^2 - \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\delta t)^3 + O(\delta t^4). \quad (1.4)$$

La somme de ces deux expressions donne :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) + \vec{r}_i(t - \delta t) = 2\vec{r}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}(\delta t)^2 + O(\delta t^4), \quad (1.5)$$

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}(\delta t)^2 + O(\delta t^4). \quad (1.6)$$

Cette équation montre que la nouvelle position $\vec{r}_i(t + \delta t)$ est obtenue à partir des positions de l'atome aux instants t et $(t - \delta t)$, ainsi qu'à partir de la force $\vec{F}_i(t)$ à l'instant t . La vitesse des particules $v_i(t) = \dot{r}(t)$, pour évaluer les propriétés du système dépendant de la vitesse telle que l'énergie cinétique, n'apparaît pas explicitement dans cet algorithme. Elle s'élimine lors du développement en série de Taylor de $\vec{r}_i(t + \delta t)$ et de $\vec{r}_i(t - \delta t)$. Les vitesses peuvent être obtenues avec une précision de l'ordre de $O(\delta t^2)$, à partir de l'équation suivante :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2). \quad (1.7)$$

Les équations 1.6 et 1.7 constituent la base de l'algorithme de Verlet [26,27]. On constate, que d'après cet algorithme, la connaissance de la vitesse au temps t n'est possible que lorsque la position au temps $t + \delta t$ est obtenue. C'est-à-dire que la position et la vitesse sont obtenues à deux instants décalés. Pour obtenir les positions et les vitesses au même instant t , plusieurs algorithmes de Verlet ont été développés ; citons par exemple : l'algorithme Leapfrog [28] où algorithme saute-mouton et l'algorithme de Verlet-vitesse mis au point par Swope [29] à partir de l'algorithme de Verlet [26,27].

1.2.2.2 Algorithme Leapfrog (saute-mouton)

Dans l'algorithme Leap-Frog [28] (algorithme saute-mouton), les vitesses sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et les positions pour des intervalles de temps entiers. Les vitesses aux instant $t + \frac{\delta t}{2}$ et $t - \frac{\delta t}{2}$ s'écrivent :

$$\vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t)}{\delta t}, \quad (1.8)$$

$$\vec{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) = \frac{\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{\delta t}. \quad (1.9)$$

Nous obtenons alors les positions aux instants $t + \delta t$ et $t - \delta t$

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}).\delta t, \quad (1.10)$$

$$\vec{r}_i(t - \delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}).\delta t. \quad (1.11)$$

En introduisant ces deux dernières équations dans la relation 1.6, on obtient l'équation suivante :

$$\vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\delta t}{2}) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}.\delta t. \quad (1.12)$$

On calcule la vitesse de chaque atome i à l'instant demi-entier $t + \delta t/2$ à partir de la force $\vec{F}_i(t)$ qui s'applique sur l'atome à l'instant t , et de la vitesse à l'instant demi-entier précédent $t - \delta t/2$. La nouvelle position de l'atome est obtenue par la relation suivante :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}).\delta t. \quad (1.13)$$

La vitesse nécessaire pour évaluer l'énergie cinétique se calcule comme suit :

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) + \vec{v}_i(t - \frac{\delta t}{2})}{2}. \quad (1.14)$$

Les équations 1.12 et 1.13 constituent l'algorithme Leap-frog [28]. Cet algorithme est équivalent à celui de Verlet pour le calcul de la trajectoire puisqu'il repose sur l'équation 1.6. Toutefois, l'algorithme de Leapfrog [28] diffère de celui de Verlet dans la détermination des grandeurs thermodynamiques. En effet, comme vitesses et positions ne sont pas calculées au même instant, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique ne sont pas définies au même instant.

1.2.2.3 Algorithme Verlet-Vitesse

L'algorithme de Verlet-Vitesse [29] se présente sous la forme suivante :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i}(\delta t)^2 + \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3}(\delta t)^3 + O(\delta t^4), \quad (1.15)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \left[\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t) \right] \delta t. \quad (1.16)$$

Dans cet algorithme, on procède comme suit :

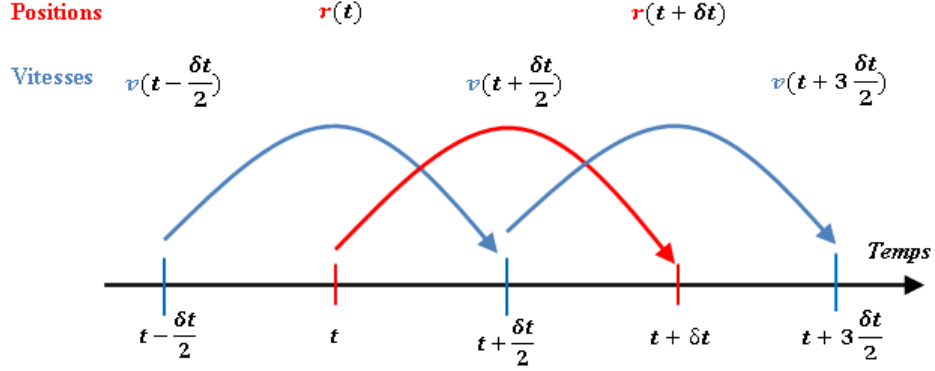


Figure 1.1 – Intégration de l'équation de mouvement suivant l'algorithme de Leapfrog [28]

1. On calcule la vitesse à l'instant $t + \frac{\delta t}{2}$:

$$\vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i} \delta t. \quad (1.17)$$

2. Ensuite, on calcule la nouvelle position à $t + \delta t$:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) \delta t. \quad (1.18)$$

Ce qui permet alors d'évaluer la nouvelle vitesse à partir de la force $\vec{F}_i(t + \delta t)$ déduite de la nouvelle position $\vec{r}_i(t + \delta t)$

$$\vec{F}_i(t + \delta t) = -\nabla V(\vec{r}_i(t + \delta t)), \quad (1.19)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{\vec{F}_i(t + \delta t)}{2m_i} \delta t. \quad (1.20)$$

D'après l'algorithme de Verlet-Vitesse [29] les positions $\vec{r}_i$ et vitesses $\vec{v}_i$ de chaque atome i du système sont connues au même instant $(t + \delta t)$.

1.2.3 Choix du pas de temps δt

Le choix du pas de temps est très important pour une bonne intégration des équations Newton du mouvement. Ce pas de temps doit être suffisamment petit pour garantir la stabilité numérique de cette intégration. En effet, plus le pas de temps est faible, plus le temps de calcul durant la simulation augmente, et plus la trajectoire des atomes est déterminée avec précision. Typiquement, le pas de temps dans une simulation par dynamique moléculaire est de l'ordre de la femtoseconde alors que le temps total de la simulation est généralement

de quelques nanosecondes. Dans toutes nos simulations, nous avons utilisé un pas de temps $\delta t = 1 \text{ fs}$ (10^{-15} s).

1.2.4 Conditions aux limites périodiques

Les simulations par dynamique moléculaire sont réalisées sur des systèmes de taille finie. En d'autres termes, dans ces simulations, il est nécessaire de définir une boîte de simulation (nombre de particules) de taille finie pour laquelle les calculs seront effectués. Néanmoins, le fait d'imposer une taille de boîte finie fait apparaître des problèmes d'effets de bords. Pour s'en affranchir et rendre le système à simuler infini, on applique des conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation. Pour cela, nous disposons d'un ensemble de N atomes dans une boîte de volume défini V . C'est ce qui constitue la cellule principale. Les conditions périodiques consistent à faire des répliques de la cellule principale suivant toutes les directions de l'espace. Ainsi, lorsque un atome sort de la boîte de simulation par un de ses côtés, il est remplacé par une de ses images de la face opposée (voir figure 1.2).

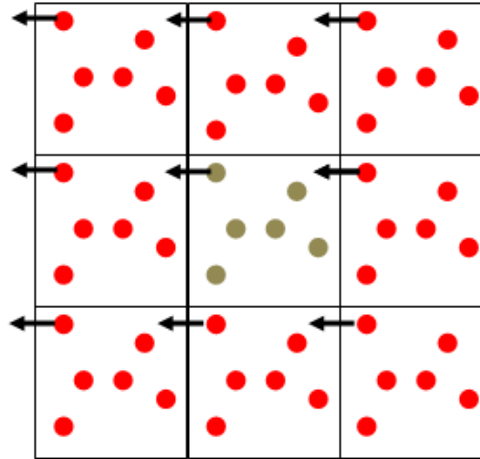


Figure 1.2 – Représentation schématisée de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. En appliquant les conditions aux limites périodiques, lorsque un atome (en gris) sort de la boîte principale, son image dans la cellule voisine (en rouge) se déplace de la même façon.

1.2.5 Potentiel d'interaction EAM (Embedded Atom Model)

En dynamique moléculaire, chaque atome du système interagit avec d'autres atomes par des forces d'interactions appliquées sur chacun d'entre eux. Ces forces sont obtenues à partir du gradient de la fonction d'énergie potentielle qui dépend des positions atomiques (équation 1.1). La dynamique moléculaire repose, en grande partie, sur la qualité des potentiels choisis. De nombreux potentiels d'interaction existent et sont utilisés en fonction de la nature

des liaisons à simuler dans le système. Dans ce travail, nous nous intéressons aux liaisons métalliques et aux potentiels permettant de les simuler. Plusieurs potentiels à N corps ont été développés pour décrire les métaux notamment la liaison métallique à travers les électrons de conduction délocalisés. Entre autres il y a le potentiel “Embedded-Atom Method” (EAM) développé par Daw et Baskes [30, 31]. Dans cette méthode l’énergie potentielle du système s’écrit :

$$E_{EAM} = \frac{1}{2} \sum_{i=1} \sum_{j=i_1}^{i_N} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i), \quad (1.21)$$

où $\phi(R_{i,j})$ est le potentiel d’interaction de paires entre les atomes i et j , séparés par une distance r_{ij} . Il correspond au terme répulsif des liaisons entre atomes. Le deuxième terme de l’équation 1.21 [$F_i(\rho_i)$] est une fonction permettant de tenir compte de l’environnement d’un atome i , par l’intermédiaire de sa densité électronique locale ρ_i , ce qui détermine le caractère métallique des liaisons entre atomes du système. Cette densité électronique locale, pour un atome i , est donnée par la relation suivante :

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_j(r_{ij}), \quad (1.22)$$

où $\rho_j(r_{ij})$ est la contribution de la densité électronique des atomes j voisins de l’atome i . Ce terme permet au potentiel EAM de reproduire les propriétés des métaux.

1.2.6 Code LAMMPS

LAMMPS (Scale Atomic Moléculaire Massively Parallèle Simulation) est un code classique de la dynamique moléculaire qui a été développé depuis les années 1990 par Plimpton [22] dans le laboratoire de recherche Sandia. On peut l’utiliser pour les systèmes atomiques, polymères, biologiques, métalliques, avec un nombre de particules allant de quelques milliers à plusieurs milliards d’atomes. Ce code est fondé sur une intégration des équations newtoniennes du mouvement pour l’ensemble des atomes. La version actuelle du code LAMMPS est écrite en langage C++ et est "open source". Plusieurs informations peuvent être trouvées sur le site www.lammps.com

1.2.6.1 Structure du script d’entrée de LAMMPS

- **Initialisation** : cette étape contient les paramètres initiaux de la simulation comme le type d’unités, les conditions aux limites périodiques, le type des atomes et la forme de la boîte de simulation.

- **Définition de la boîte de simulation** : afin de créer des atomes dans la boîte de simulation, on utilise les commandes : *create_box*, *create_atoms*, *region_box*.
- **Procédure de réalisation de la simulation** : après l'initialisation et la définition de la boîte de simulation, on déclare certains paramètres : le type de potentiel se définit par la commande *pair_style* exemple (*pair_style eam*), l'algorithme pour traiter les équations du mouvement, le pas du temps, les propriétés à calculer durant la simulation telle que l'énergie, le volume, la pression...etc, et les options pour les données de sortie, .
- **Réalisation** : la simulation est réalisée après un certain nombre d'itérations, en utilisant la commande "*run*". La minimisation de l'énergie s'effectue en utilisant la commande "*minimize*".

1.2.6.2 Fichiers de sortie de LAMMPS

Les fichiers de sortie d'une simulation sont générés à l'écran et /ou dans les fichiers de sortie après un certain nombre de pas de temps. Ces fichiers de sortie sont :

- Format texte (*fichiers.dat*) directement exploitables avec les logiciels tels que Xmgrace et/ou Origin.
- Type *dump.out* contenant les position et les forces pour chaque atome du système, dans les trois directions cristallographiques. C'est celui-ci qu'on utilise dans la visualisation du système.
- Type *log.lammps* contiennent les données thermodynamiques telle que la température, la pression, le volume, l'énergie totale,...)
- *Redémarrage* : c'est le fichier qui contient les informations du système en mode binaire à intervalle de temps défini par l'utilisateur. Ce fichier peut être utilisé comme un fichier d'entrée, lorsque on veut redémarrer la simulation à partir d'un état particulier.

1.3 Approche *ab initio*

Les méthodes *ab initio* permettent de déterminer la structure électronique et l'énergie totale du système étudié en tenant compte uniquement de la nature des atomes, sans rien présumer sur la nature des liaisons chimiques du matériau. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) permet de traiter tous les éléments du tableau périodique et elle s'est rapidement imposée comme étant la méthode quantique la mieux adaptée à l'étude d'une large gamme de systèmes physiques. Le principe des calculs repose sur la résolution de l'équation Schrödinger pour l'ensemble des noyaux et des électrons. L'équation polyélectronique étant trop lourde, elle est ramenée à un système d'équations à un seul électron que l'on sait résoudre numériquement moyennant quelques approximations.

Dans cette partie, nous allons présenter brièvement le principe de la méthode ainsi que les approximations utilisées pour sa résolution numérique.

1.3.1 Bases théoriques

1.3.1.1 Principe

Comme souligné plus haut, les calculs DFT ont pour but de déterminer l'énergie totale d'un système composé de plusieurs électrons et plusieurs noyaux en interaction. En mécanique quantique, l'énergie totale E_{totale} de ce système composé de M atomes et N électrons est décrite comme la somme des énergies cinétiques et potentielles selon :

$$E_{totale} = \sum_{K=1}^M E_{C-N}^K + \sum_{l=1}^N E_{C-E}^l + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1 \neq K}^N E_{E-E}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl} + V_{ext}, \quad (1.23)$$

où les termes $\sum_{K=1}^M E_{C-N}^K$ et $\sum_{l=1}^N E_{C-E}^l$ désignent respectivement les énergies cinétiques des noyaux et celles des électrons.

Les termes $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl}$, $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1 \neq K}^N E_{E-E}^{Kl}$, $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl}$ font référence aux énergies d'interaction noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron. Enfin, V_{ext} est un terme représentant l'interaction des particules avec un champ extérieur appliqué. Plusieurs approximations sont introduites afin de rendre l'équation (1.23) solvable numériquement. Celles-ci consistent à proposer des approches en plusieurs étapes :

- La première approximation introduite pour la résolution numérique du problème repose sur la grande différence de masse entre noyaux et électrons, ce qui permet de découpler le mouvement des noyaux avec celui des électrons (**Approximation de Born-Oppenheimer**) [32], c'est à dire que l'on suppose que le nuage électronique s'adapte instantanément à la position des noyaux. D'une autre manière (vis-à-vis des électrons), on peut considérer que les noyaux sont fixes. Il en résulte que les énergies cinétiques des noyaux $\sum_{K=1}^M E_{C-N}^K$ sont nulles et, par conséquent, l'énergie d'interaction noyau-noyau $\frac{1}{2} \sum_{K=1}^M \sum_{l=1}^M E_{N-N}^{Kl}$ qui est inversement proportionnelle à la distance entre noyaux devient constante. Si on considère par ailleurs qu'aucun champ extérieur n'est appliqué ($V_{ext}=0$), l'équation (1.23) devient :

$$E_{totale} = \sum_{l=1}^N E_{C-E}^l + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^N E_{E-E}^{Kl} + \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^M E_{E-N}^{Kl}. \quad (1.24)$$

- L'autre approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace dans un potentiel **effectif** dû à tous les noyaux et à tous les autres électrons (**Approximation de Hartree-Fock**) [33–35]

L'énergie totale peut s'écrire comme une fonction de la densité électronique $\rho(r)$. On dit alors que l'énergie est une **fonctionnelle de la densité**. Le système, tel qu'il est décrit par l'équation (1.24) englobe toutes les interactions multiélectroniques (*n corps*), reste insolvable numériquement.

1.3.1.2 Formulation de Kohn et Sham : La théorie de la fonctionnelle de la densité

Pour palier à la complexité du problème engendré par les interactions à *n* corps, Kohn et Sham [36] ont proposé de remplacer formellement le système d'électrons en interaction, par un système de particules fictives indépendantes, se déplaçant, dans un potentiel effectif V_{effectif} , de telle sorte que la densité d'électrons correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction. Les solutions de ce nouveau système sont alors calculées en résolvant *n* équations (**dites équations de Kohn et Sham**), ramenées cette fois-ci à un seul corps. Le minimum de l'énergie totale de ce système fictif correspond à la densité réelle de l'état fondamental.

Dans ce système fictif sans interaction, l'énergie totale s'écrit :

$$E_{totale} = E_{cinétique} + (E_H + E_{E-N} + E_{xc}) = E_{cinétique} + V_{\text{effectif}}, \quad (1.25)$$

où $E_{cinétique}$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons n'interagissant pas entre eux. Le potentiel de Hartree E_H représente l'énergie potentielle de répulsion coulombienne entre les électrons. Il est calculé à partir de l'équation suivante :

$$E_H = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (1.26)$$

Le terme E_{E-N} est l'énergie potentielle des électrons dans le champ attractif des noyaux. Le terme le plus complexe de l'équation (1.25) est E_{xc} . Dans ce terme, on rassemble tout ce qui est inconnu et qui contient notamment les effets d'échanges et de corrélations électroniques,

d'où l'appellation de “**terme d'échange et corrélation**”. Il est introduit réellement comme un terme correctif dans l'expression de l'énergie totale du système pour prendre en compte des interactions multiélectroniques du système réel (interagissant). C'est seulement en présence de ce terme qu'on peut considérer que les systèmes fictif et réel sont équivalents. Il est souvent exprimé comme la somme des différences représentant les termes du système réel et du système fictif. Il est donné par l'expression suivante :

$$E_{xc} = \underbrace{E_{cinétique}^{reelle} - E_{cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \sum_{l=1}^N E_{E-E}^{Kl} - E_H}_{\text{}} . \quad (1.27)$$

La première différence représente la correction à l'énergie cinétique et la deuxième n'est autre que la différence entre l'énergie des interactions multiélectroniques du système réel et celle du système non interactif (E_H). Le terme E_{xc} n'a pas d'expression explicite et demeure à ce jour inconnu. Plusieurs approches ont néanmoins été développées pour décrire au mieux E_{xc} , dont deux sont principalement utilisées : l'approximation de la densité locale (**LDA** pour **Local Density Approximation** en anglais) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA** pour **Generalized Gradient Approximation** en anglais). La première découpe l'espace réel en volumes finis dans lequel la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est supposée constante. La seconde considère un gradient de la densité $\rho(\vec{r})$ autour des points de coordonnées repérées par le vecteur $\vec{r}$.

Une fois le terme E_{xc} approché par les fonctionnelles, LDA ou GGA, la suite des calculs se fait d'une manière auto-cohérente en résolvant le système d'équations de Kohn-Sham, qui s'exprime de la manière suivante :

$$(V_{\text{effectif}} - \frac{\hbar}{2m_e} \Delta) \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i, \quad (1.28)$$

où

$$V_{\text{effectif}} = E_H + E_{xc} + E_{E-N} \quad (1.29)$$

Les orbitales Φ_i , solutions de l'équation (1.28), permettent ensuite de calculer la densité $\rho(\vec{r})$ qui sera ensuite injectée dans le potentiel V_{effectif} (équation (1.29)) pour recalculer l'équation (1.28). Les itérations se poursuivent jusqu'à obtenir une valeur convergente de $\rho(\vec{r})$. Si le calcul en question inclut des relaxations atomiques, le processus est ensuite répété autant de fois que nécessaire en faisant varier les positions atomiques. Quand un minimum de l'énergie totale est atteint, on dit que la structure a été relaxée et on considère cette nouvelle structure comme la plus proche de la réalité.

Sur le plan pratique (donc numérique), ce schéma de résolution auto-cohérent des équations de Kohn et Sham devient de plus en plus lourd, au fur et à mesure que le nombre d'électrons à traiter est grand. Par conséquent, d'autres approximations ou artifices de calcul sont introduits pour alléger la procédure de calcul.

1.3.1.3 Approximations supplémentaires pour la résolution des équations de Kohn et Sham

1.3.1.3.1 Théorème de Bloch

Comme indiqué plus haut, un système physique avec un nombre presque infini d'électrons rend la tâche de simulation irréalisable. Le problème peut être néanmoins résolu en exploitant la symétrie ou la périodicité du système étudié et en appliquant le théorème de Bloch aux fonctions d'ondes monoélectroniques Φ_i . Ce théorème établit que, dans un système périodique, chaque fonction d'onde Φ_i peut être écrite comme le produit d'une onde plane $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ par une fonction F_i de même périodicité que le potentiel périodique :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) F_i. \quad (1.30)$$

Dans cette expression, le vecteur d'onde $\vec{k}$ appartient à la première zone de Brillouin (PZB) du potentiel périodique. La fonction périodique F_i peut être décomposée par exemple sur une base d'ondes planes ou sur des fonctions localisées.

Sur une base d'ondes planes choisies dans cette étude, la fonction F_i se décompose de la manière suivante :

$$F_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (1.31)$$

où $\vec{G}$ sont des vecteurs d'ondes dans l'espace réciproque. En tenant compte de l'expression (1.30), chaque fonction d'onde monoélectronique peut s'écrire comme une somme d'ondes planes :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp(i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}). \quad (1.32)$$

En théorie, la taille de la base est infinie. En pratique, cette taille est fixée par la donnée d'une énergie de coupure E_c (**cut-off** en anglais). Pour un point $\vec{k}$ de PZB, seules les ondes planes, de vecteur d'onde $\vec{k} + \vec{G}$ vérifiant l'inégalité suivante, sont prises en compte :

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \prec \frac{m_e E_c}{\hbar^2}. \quad (1.33)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée pour le calcul est grande. Les ondes planes de grande énergie correspondent aux variations rapides des fonctions d'ondes. Il s'avère que les contributions des ondes planes de grande énergie deviennent négligeables quand $\vec{G}^2$ devient grand (les $c_{i,\vec{k}+\vec{G}}$ tendent vers 0). Ceci justifie l'introduction d'une énergie de coupure E_c dans les calculs.

1.3.1.3.2 Intégration dans la zone de Brillouin et points $\mathbf{k}$

Une fois la fonctionnelle d'échange et corrélation et la base choisies, les solutions des équations de Kohn et Sham (équation (1.28) et équation (1.29)) s'obtiennent par la diagonalisation pour un vecteur donné $\vec{k}$ de PZB. L'énergie totale du système s'obtient en intégrant sur toute la PZB. Là encore, il faut discrétiser le problème pour pouvoir réaliser numériquement l'intégration. Cette opération de discrétisation s'appelle maillage en points $\mathbf{k}$ de la PZB. Différentes méthodes ont été proposées; la plus simple et la plus courante, celle proposée par Monkhorst et Pack [37], sera utilisée dans la suite de ce travail. Elle est constituée d'un maillage régulier dans les trois directions de l'espace de la zone de Brillouin. Nous utiliserons en plus un maillage uniforme $n \times n \times n$ qui amène à considérer n^3 points $\mathbf{k}$ dont certains peuvent être équivalents, suivant la symétrie du système étudié.

1.3.1.3.3 Pseudopotentiels

Même avec la discrétisation de PZB et la troncature de la base de projection, les calculs numériques sur l'état fondamental électronique d'un système (dans la formulation de Kohn-Sham) rencontrent des problèmes techniques supplémentaires. En effet, la résolution des équations de Kohn et Sham fait intervenir pour chaque système chimique tous les électrons de chaque atome, ce qui a un impact sur le temps de calcul. Or, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur pourront donc être regroupés avec les noyaux pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation du cœur gelé [38]. Afin de tenir compte des interactions qui ont perdu leurs caractères explicites, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel. Celui-ci inclut :

- L'interaction du noyau avec les électrons du cœur ;
- Le potentiel de Hartree provenant des électrons du cœur ;
- Une composante d'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et électrons de valence ;
- La prise en compte partielle, au besoin, des effets relativistes.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui ramènent des fonctions d'ondes de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons

sont pris en compte (calculs tous-électrons).

Dans la littérature, on trouve principalement trois grandes familles de pseudopotentiels : des pseudopotentiels à norme conservée [39–41], des pseudopotentiels à norme relâchée ou US (pour Ultras Soft) [42] et les pseudopotentiels projetés PAW (**P**rojector **A**ugmented **W**aves en anglais) [43]. Les deux dernières familles de pseudopotentiels sont actuellement largement utilisées dans les calculs *ab initio*, plus particulièrement pour les métaux de transition. Le grand avantage de ces pseudopotentiels (US et PAW) est leur convergence extrêmement rapide en fonction de l'énergie de coupure. Les temps de calcul et la mémoire nécessaire pour effectuer un calcul sont extrêmement réduits. Mais, néanmoins, par comparaison aux pseudopotentiels PAW, les pseudopotentiels US présentent un inconvénient qui vient surtout des difficultés qu'il y a à les générer. De plus, pour certaines gammes de matériaux, les pseudopotentiels ainsi générés n'assurent pas une meilleure transférabilité, ce qui est le cas des matériaux à fort moment magnétique. Pour contourner les problèmes que peuvent engendrer de ces inconvénients, nous avons adopté dans ce présent travail les pseudopotentiels de type PAW.

1.3.2 Code de calcul : VASP

1.3.2.1 La mise en œuvre

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé le logiciel **VASP** (**V**ienna **A**b *initio* **S**imulation **P**ackage) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse [44–47]. Dans ce code, les concepts de la DFT, exposés précédemment, ont été mis en œuvre pour résoudre les équations de Kohn et Sham à l'aide d'algorithmes puissants. VASP utilise une formulation de la théorie de la fonctionnelle densité dans laquelle la fonctionnelle d'échange-corrélation est évaluée à partir des calculs quantiques Monte Carlo de Ceperley et Adler [48]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrisée par Perdew et Zunger [49]. Les variations locales de la densité sont prises en compte par une fonctionnelle PW91 [50]. Les fonctions d'onde sont développées sur une base d'ondes planes adaptée aux calculs périodiques ; elles présentent l'avantage d'être facilement mises en œuvre avec des calculs utilisant des pseudopotentiels de Vanderbilt [42] et ceux de PAW [43, 47]. Les fonctions d'onde développées dans l'espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k de la zone de Brillouin ; chaque point contribuant au potentiel électronique. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, le calcul est effectué avec une grille de points k de taille finie. Pour générer automatiquement cette grille de points k dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack [37] est utilisée. Dans VASP, la détermination de l'état fondamental électronique se fait de façon itérative en séparant l'étape de la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham de la détermination de la

densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien, plusieurs algorithmes sont disponibles reposant, soit sur la minimisation par gradient conjugué via un algorithme de type Davidson [51, 52], soit sur la minimisation du résidu (RMM-DIIS). Une fois l'état fondamental obtenu, les forces sont déterminées par le théorème de Hellman-Feynman [53]. A partir de ces forces, l'optimisation de la géométrie se fait par une méthode de minimisation classique utilisant les algorithmes quasi-Newton-Raphson et gradients conjugués [54].

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de base des deux méthodes, dynamique moléculaire et *ab initio*, employées dans ce travail de thèse. La mise en œuvre de ces deux méthodes est faite à l'aide du code LAMMPS pour la dynamique moléculaire et du code VASP pour les calculs *ab initio*.

Chapitre 2

Stabilité des multi-lacunes dans le nickel solide

2.1 Problématique

Le comportement ou l'évolution des propriétés physico-chimiques des systèmes cristallins est généralement corrélé à la présence des imperfections natives (défauts ponctuels, dislocations, cavités et joints de gains...etc) dans ces systèmes. La présence de défauts est inévitable dans le processus d'élaboration de la structure. A l'équilibre thermodynamique, la concentration de lacunes est faible, mais une concentration plus élevée (on parle de sursaturation et donc de situation hors équilibre) peut être induite par différents mécanismes : irradiation [1], contraintes mécaniques [2, 3], oxydation) [5, 6]. Le paramètre crucial est celui de la durée de vie de ces défauts. Si celle-ci est élevée, la possibilité de voir se développer des cavités, par le biais de l'agglomération des amas de lacunes de petites dimensions, devient alors importante. Expérimentalement, plusieurs techniques ont été utilisées pour étudier les défauts lacunaires dans le nickel. Cependant, la résolution de ces techniques empêche de remonter aux paramètres, même les plus essentiels, tels que la concentration de lacunes et les énergies de formation ou de migration. A cela, il faut ajouter la présence simultanée de plusieurs types de défauts dans un échantillon donné. Par contre, les simulations numériques par contre permettent de bien isoler un type de défaut et de l'étudier dans le détail. Ces simulations sont alors de nature à compléter les études expérimentales.

A notre connaissance, les travaux théoriques relatifs au processus de formation des agrégats de lacunes dans le nickel solide sont rares. Ces études peuvent essentiellement se diviser en deux approches théoriques : simulations de type *ab initio* et simulations semi-empiriques de type dynamique moléculaire. Les études de type *ab initio* ont été effectuées par Megchiche *et al.* [20] et Megchiche [8] sur la stabilité d'une monolacune et une bilacune dans le nickel

solide. Ces études ont montré, pour la première fois, une bonne reproduction des données expérimentales en tenant compte des effets d'expansion thermique du réseau. Les travaux, effectués dans le cadre de la dynamique moléculaire, se résument aux travaux de Lam et Dagens [15] et ceux de Nemirovich *et al.* [18], qui ont étudié le processus de formation des agrégats de petites dimensions. Dans la première étude, la taille des agrégats étudiée est de 1 à 6 lacunes, sans prise en compte des effets de la température et des sollicitations externes de la structure. Dans la deuxième, la taille des agrégats est limitée à 4 lacunes, sans que les effets de contraintes ne soient pas pris en considération. Par conséquent, nous proposons, dans ce chapitre, de présenter une étude portant sur la stabilité relative des multi-lacunes (cavités) de taille supérieure, allant de 1 à 19, dans le nickel solide soumis à différents paramètres externes, à savoir les effets de température et de contraintes (uniaxiale et volumétrique). Afin d'étudier la stabilité relative, nous avons considéré quatre conformations différentes pour chaque taille d'agrégat de lacunes. L'étude de cette stabilité relative est effectuée par une comparaison de leurs énergies de formation et de liaison. Les calculs ont été effectués avec une approche théorique de type statique moléculaire, implémentée dans le code LAMMPS [22] avec un potentiel d'interaction interatomique EAM développé par Foiles [24].

2.2 Revue bibliographique sur les amas de lacunes

2.2.1 Travaux théoriques

De nombreuses études théoriques sont disponibles dans la littérature concernant les énergies de formation d'une monolacune et d'une bilacune dans le nickel massif. Les valeurs théoriques trouvées dans la littérature sont obtenues à partir de diverses approches théoriques (calculs *ab initio*, calculs menés dans le cadre de la dynamique et statique moléculaire et calculs à base de potentiels empiriques).

Parmi les travaux théoriques réalisés dans une démarche de type *ab initio*, on peut citer ceux effectués au sein de notre groupe [20,21] donnant des énergies de formation de la monolacune de 1.66 eV en utilisant une fonctionnelle de type LSDA et 1.37 eV en utilisant une fonctionnelle de type GGA, avec une supercellule de 108 atomes. Et pour le cas d'une bilacune, ils ont abouti à une énergie de formation de 2.71 eV et à une énergie de liaison 0.03 eV en utilisant une fonctionnelle de type GGA. Avec le même type d'approche (*ab initio*), Zhang *et al.* [55] aboutissent à une énergie de formation de la monolacune de 1.66 eV et une énergie de liaison de la bilacune de 0.04 eV avec une fonctionnelle de type GGA. Klemradt *et al.* [56] ont déterminé une énergie de liaison de la bilacune de 0.067 eV, l'étude étant réalisée dans le cadre de l'approximation LDA. Les récents travaux rencontrés dans la littérature sont ceux

effectués par Metsue *et al.* [57], qui ont trouvé des énergies de formation de la monolacune de 1.49 eV dans l'approximation GGA et 1.71 eV dans l'approximation LDA, et ceux menés par Medasani *et al.* [58] qui ont abouti à une énergie de formation de la monolacune égale à 1.68 eV dans l'approximation LDA.

Des calculs de type dynamique moléculaire, en utilisant un potentiel d'interaction à charge variable (EAM-CTIP) développé par Zhou et Wadley [59, 60], effectués par Garruchet *et al.* [13], ont donné une valeur de l'énergie de formation de la monolacune de 1.68 eV. Dans un calcul basé sur un potentiel d'interaction formulé par Dagens [61] pour les métaux de transition, Lam et Dagens [15] ont trouvé une valeur de 1.33 eV pour l'énergie de formation d'une monolacune, des valeurs de 2.66 eV et 0.004 eV pour l'énergie de formation et de liaison de la bilacune, respectivement. Par la méthode statique moléculaire, Garcia *et al.* [62] ont abouti à une énergie de formation de la monolacune de 1.56 eV et pour une bilacune de 2.93 eV et une énergie de liaison de 0.19 eV. Toujours en dynamique moléculaire avec un potentiel d'interaction EAM développé par Daw et Baskes [31], Shimomura [63] a obtenu une énergie de formation d'une monolacune qui est de 1.604 eV, et pour la bilacune, il a obtenu des valeurs 2.98 eV et 0.23 eV qui correspondent aux énergies de formation et de liaison, respectivement. Avec des calculs effectués avec des potentiels semi-empiriques, Johnson [19] a obtenu, pour une monolacune, une énergie formation de 2.73 eV, alors qu'elle est de 1.49 eV pour une bilacune, avec une énergie de liaison de 0.25 eV. Par un autre calcul empirique, basé sur le potentiel d'interaction EAM [30, 31] dans l'approximation quasi-harmonique, Nemirovich *et al.* [18] ont abouti à une énergie de formation d'une lacune de 1.59 eV, et à 2.99 eV et 0.19 eV pour les énergies de formation et de liaison de la bilacune, respectivement. Par la méthode MEAM, Baskes [64] a déterminé une énergie de formation de 2.75 eV et une énergie de liaison de 0.27 eV pour le cas d'une bilacune. Toutes les données théoriques recueillies dans cette recherche bibliographique sont regroupées dans le tableau 2.1 pour le cas d'une monolacune et dans le tableau 2.2 pour la bilacune.

2.2.2 Travaux expérimentaux

Plusieurs données expérimentales sur les énergies de formation des monolacunes et des bilacunes dans le nickel solide sont disponibles dans la littérature. Ces données présentent une dispersion importante, en l'occurrence de 1.4 à 1.8 eV pour le cas de la monolacune. Ceci est dû aux différentes techniques de mesures employées (annihilation des positrons, mesures de dilatation et mesures de résistivité). Beaucoup de mesures expérimentales effectuées par la méthode d'annihilation des positrons sur la formation d'une monolacune donnent des valeurs qui se situent entre 1.54 à 1.80 eV. En utilisant cette technique, Wolff *et al.* [65] aboutissent à

Méthode	ε_{1v}^F (eV)	Référence
Calculs <i>ab initio</i>	1.66	[20]
	1.66	[55]
	1.77	[73]
	1.68	[58]
	1.71	[57]
Calculs semi-empiriques	1.49	[19]
	1.59	[18]
	1.63	[24]
	1.57	[74]
	1.46	[75]
	1.28	[76]
	1.51	[77]
	1.33	[78]
	1.68	[13]*
	1.56	[62] ⁺
	1.33	[15]*
	1.604	[63]*

- * Calculs DM
- + Statique moléculaire

Tableau 2.1 – Données théoriques de l'énergie de formation de la monolacune (ε_{1v}^F en eV) trouvées dans la littérature.

une énergie de formation d'une monolacune égale à 1.73 ± 0.07 eV dans l'intervalle de température 490–1600 K. Lynn *et al.* [66] et Maier *et al.* [67] ont obtenu une énergie de formation de la monolacune égale à 1.54 eV et 1.55 ± 0.05 eV, respectivement, dans l'intervalle de température allant de 4.2 à 1700 K. Par la même méthode de mesure, Nanao *et al.* [68] ont abouti à une énergie de formation d'une lacune de 1.72 ± 0.1 eV et une énergie de formation et de liaison de la bilacune de 2.92–3.10 eV et 0.4 ± 0.2 eV, respectivement. Schaefer [69] a obtenu une valeur de l'énergie de formation d'une monolacune de 1.80 eV en utilisant la technique de la spectroscopie à temps de vie de positron. Parmi les mesures issues de la méthode de la résistivité électrique, on trouve les valeurs de l'énergie de formation d'une monolacune de 1.4 ± 0.2 eV et 1.46 ± 1.55 eV, obtenues par Glazkov [70] dans l'intervalle de température de 900 K à 1400 K et par Schule et Scholz [71], respectivement. Par la méthode de mesure de résistivité électrique Mughrabi et Seeger [72] ont obtenu une énergie de formation et de liaison de 2.62 eV et 0.23 eV, respectivement. Toutes les données expérimentales recueillies dans cette recherche bibliographique sont regroupées dans le tableau 2.3 pour le cas d'une monolacune et dans le tableau 2.4 pour la bilacune.

Méthode	ε_{2v}^F (eV)	ε_{2v}^B (eV)	Référence
Calculs <i>ab initio</i>	2.71	0.03	[21]
	-	0.067	[56]
	-	0.04	[55]
Calculs semi-empiriques	2.13, 2.20	0.09	[79]
	2.99	0.19	[18]
	2.86	0.40	[24]
	2.73	0.25	[19]
	2.68	0.12	[80]
	2.50 - 2.75	0.21- 0.34	[64]
	2.36	0.44	[81]
	2.66	0.004	[15]*
	2.98	0.23	[63]*
	2.93	0.19	[62] ⁺
	2.734	0.066±0.014	[16]*

- * Calculs DM
- + Statique moléculaire

Tableau 2.2 – Valeurs théoriques des énergies de formation (ε_{2v}^F) et de liaison (ε_{2v}^B) d'une bilacune (en eV) issues de la littérature.

Méthode	ε_{1v}^F (eV)	Référence
Annihilation des positrons	1.73	[65]
	1.54	[66]
	1.73 ± 0.07	[65]
	1.80	[69]
	1.55±0.05	[67]
	1.72±0.1	[68]
	1.78	[82]
	1.79	[83]
Résistivité électrique	1.4 ± 0.2	[70]
	1.46-1.55	[71]

Tableau 2.3 – Données expérimentales des énergies de formation de la monolacune (ε_{1v}^F en eV) trouvées dans la littérature.

Méthode	Énergie de formation	Énergie de liaison	Référence
Résistivité électrique	2.41, 2.59	0.51	[71]
	2.62	0.23	[72]
Annihilation des positrons	2.92 - 3.10	0.4 ± 0.2	[68]

Tableau 2.4 – Données expérimentales des énergies de formation et de liaison d’une bilacune (en eV) dans le nickel issues de la littérature. avec un potentiel d’interaction interatomique EAM

A l’opposé des travaux théoriques et expérimentaux rencontrés dans la littérature pour le cas d’une monolacune et d’une bilacune, nous n’avons trouvé aucune étude expérimentale relative aux énergies de formation et de liaison pour des agrégats de taille supérieure à 2 lacunes. Concernant les travaux théoriques, nous avons trouvé uniquement deux études qui correspondent aux travaux de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich *et al.* [18], sur des agrégats de lacunes de taille allant de 1 jusqu’à 6 lacunes. Pour des tailles au delà de 6 lacunes, aucune étude n’est rapportée. A cet effet, dans ce chapitre, nous avons décidé d’étudier des agrégats V_n de plus grande dimension, avec n allant de 1 à 19 lacunes en utilisant un potentiel d’interaction interatomique EAM [24]. Afin de valider l’utilisation de ce potentiel [24], des tests seront effectués dans le but de reproduire les différentes propriétés physiques de nickel massif, telles que le paramètre de maille, la stabilité des phases (CFC et CC), le coefficient d’expansion thermique, la densité volumique, les constantes élastiques, le module de compressibilité ainsi que l’énergie de formation d’une monolacune.

2.3 Validation du potentiel EAM : étude des propriétés physiques du nickel massif

2.3.1 Stabilité des phases CFC et CC

Avec le potentiel EAM [24], nous avons effectué des calculs sur la stabilité des deux phases cristallines cubique à faces centrée (CFC) et cubique centrée (CC) de nickel. Les résultats obtenus concernant l’évolution de l’énergie totale du système en fonction du paramètre de maille pour ces deux phases sont schématisés dans la Figure 2.1. Nous pouvons remarquer que la structure cubique à face centrée est plus stable avec une énergie de cohésion de 4.44 eV qui correspond à un paramètre de maille 3.52 Å. Cette énergie est en bon accord avec la mesure expérimentale 4.44 eV [84] et avec celle obtenue par un travail théorique en utilisant l’approximation GGA 4.82 eV [8]

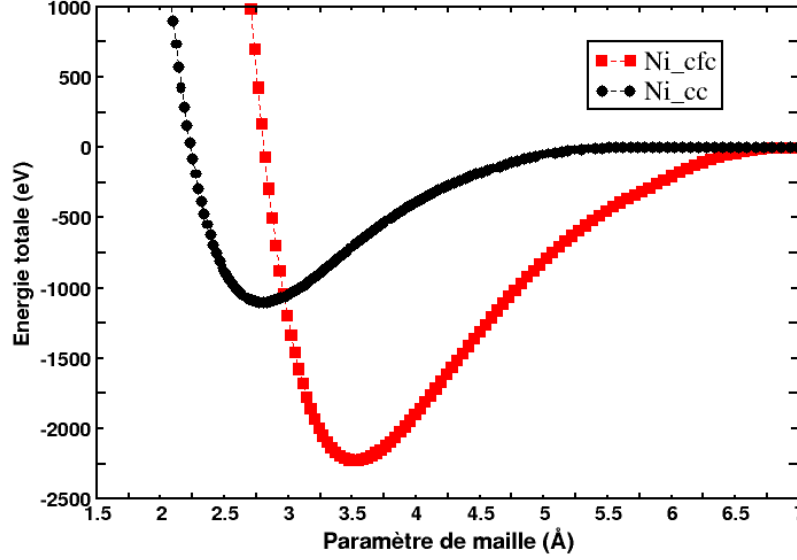


Figure 2.1 – Énergie totale du système en fonction du paramètre de maille (Å) pour les deux phases cristallines CFC et CC du nickel massif.

2.3.2 Coefficient d'expansion thermique

Un autre test est de déterminer le coefficient d'expansion thermique de nickel. Les calculs ont été réalisés dans un intervalle de température allant de 300 à 1600 K. Pour ajuster la température de notre système, nous avons utilisé un thermostat de type Nose-Hoover [85,86]. Les résultats obtenus concernant la variation du paramètre de maille en fonction de la température sont représentés en couleur rouge sur la figure 2.2. Le coefficient d'expansion thermique est donné par l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{1}{a(T)} \left(\frac{da(T)}{dT} \right). \quad (2.1)$$

Pour déterminer le coefficient d'expansion linéaire, il suffit d'ajuster nos résultats $a = f(T)$ avec un polynôme de premier degré qui représente la variation du paramètre de maille en fonction de la température. Les résultats peuvent alors se mettre sous forme d'équation de la forme $a = 3.5177 + 6.1635 \cdot 10^{-5}T$. A partir de ce polynôme, nous obtenons un coefficient d'expansion linéaire $6.163 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Nous avons comparé notre résultat aux données expérimentales de Suh et *al.* [87], représentées en couleur noir dans la figure 2.2. Si nous procédons à un fit avec à un polynôme de premier degré des mesures expérimentales de Suh et *al.* [87], nous obtenons alors une équation analytique traduisant la variation du paramètre de maille

en fonction de la température (voir le segment de la droite en couleur bleu foncée dans la figure 2.2). Celle ci est de la forme suivante :

$$a = 3.4999 + 6.5768 \cdot 10^{-5} T. \quad (2.2)$$

A partir de cette équation, nous déduisons un coefficient d'expansion linéaire de $6.577 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ en accord avec la valeur de $6.163 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$, obtenue avec le potentiel EAM de Foiles et *al.* [24].

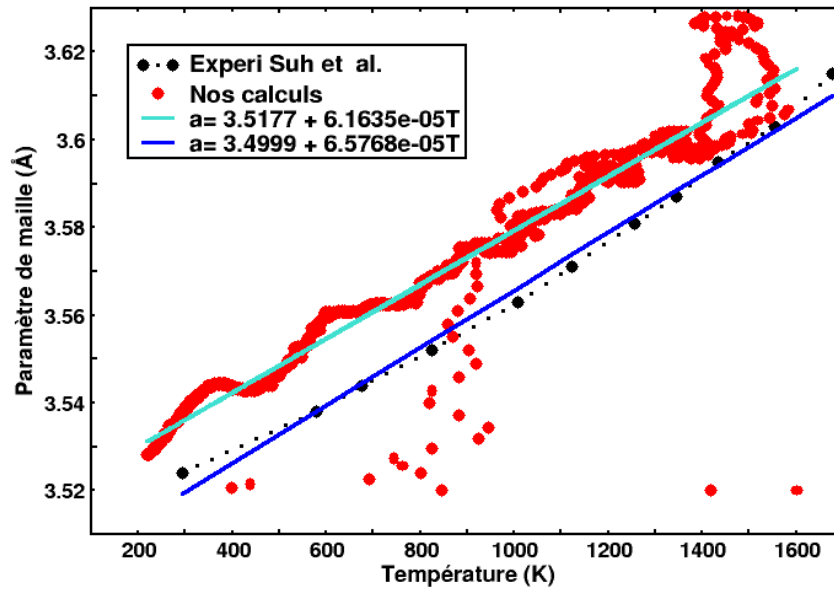


Figure 2.2 – Variation du paramètre de maille en fonction de la température en Kelvin. Les résultats expérimentaux de Suh et *al.* [87] sont donnés à titre de comparaison

2.3.3 Densité volumique

Les résultats, obtenus à la température $T = 300 \text{ K}$, de la variation de la densité volumique en fonction de temps du simulation sont représentés dans la figure 2.3. On constate que la densité volumique $\rho = 8.82 \text{ g/cm}^3$ en bon accord avec la valeur expérimentale qui est de 8.82 g/cm^3 [84].

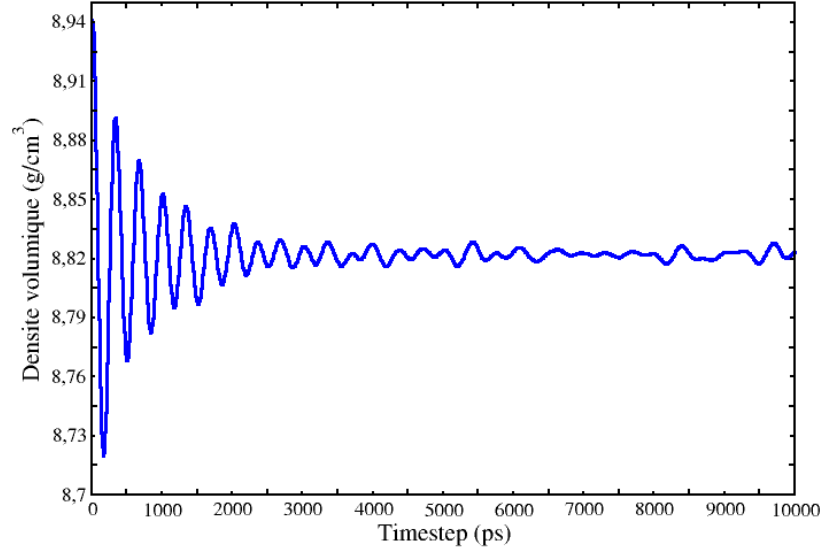


Figure 2.3 – Densité volumique en fonction de temps de simulation en (ps)

2.3.4 Constantes élastiques

Les constantes élastiques, pour la structure cubique à faces centrées du nickel, sont calculées à la température $T = 0$ K en appliquant une déformation à la boîte de simulation. Les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} sont obtenues en appliquant respectivement une déformation uniaxiale suivant une seule direction, et volumétrique, suivant les trois directions cristallographiques. Nous obtenons alors les valeurs suivantes :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} = 233.273 \text{ Gpa},$$

$$C_{12} = C_{13} = C_{23} = 154.287 \text{ Gpa}.$$

Pour la constante élastique C_{44} , nous avons imposé un cisaillement. Nous obtenons alors une valeur de 127.636 Gpa.

2.3.5 Module d'incompressibilité

Le module d'incompressibilité exprime la variation de la pression P en fonction du volume V du système. Ce module est défini par l'équation suivante :

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right)_T.$$

On peut aussi le calculer à partir des constantes élastiques C_{11} et C_{12} :

Les grandeurs physiques		Nos calculs	Travaux théorique et expérimentaux
Paramètre de maille $a_0(\text{\AA})$		3.52	3.52 [84]
ε_{1v}^F		1.63	1.66 [8]
Énergie de cohésion (eV/atom)		4.44	4.44 [84]
Densité volumique (g/cm^3)		8.82	8.82 [84]
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6} K^{-1}$) à 300 K		13.2	13.1 [8]
Module d'incompressibilité (Gpa)		180.61	186 [15, 84]
Constantes élastiques (Gpa)	C_{11}	233.273	232 [88], 261.2 [84]
	C_{12}	154.287	150.8 [84]
	C_{44}	127.636	131.7 [84]

Tableau 2.5 – Propriétés physiques du nickel massif obtenues dans cette étude avec le potentiel EAM [24]. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison

$$\beta = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}).$$

On obtient une valeur de 180.61 Gpa en bon accord avec la valeur expérimentale de 186 Gpa [15, 84].

Toutes les propriétés physiques de nickel massif sont regroupées dans le tableau 2.5. On constate que les résultats obtenus avec ce potentiel sont en bon accord comparativement à d'autres travaux théoriques et expérimentaux rencontrés dans la littérature. C'est ce potentiel que nous allons utiliser pour la suite de nos calculs (description des liaisons Ni-Ni).

2.4 Étude des multilacunes V_n ($n=1-19$) à 0 K et sous contraintes

2.4.1 Étude à 0 K

2.4.1.1 Taille de la supercellule

Les tailles des amas de lacunes dans le nickel en volume que nous étudions sont de 1 à 19 lacunes. Dans le cas général, pour simuler une monolacune dans un cristal, le défaut est introduit dans un système comprenant plusieurs mailles élémentaires, appelé supercellule (voir figure 2.4). Cette supercellule est alors reproduite de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Cette périodicité induit des interactions de la monolacune avec ses images répliques. Pour limiter ce type d'interaction, il est nécessaire d'utiliser des super-

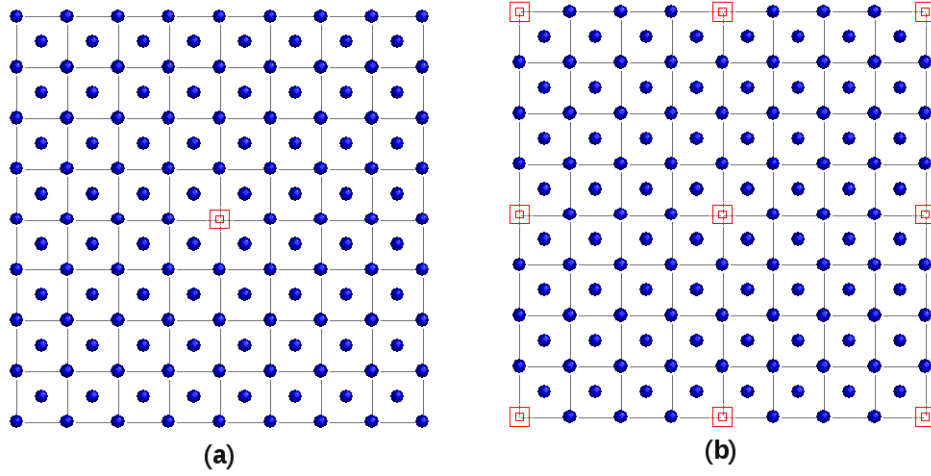


Figure 2.4 – Le cas réel d'un défaut (monolacune) dont on veut calculer l'énergie de formation (a). On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (b), ce qui amène à créer des images répliques.

cellules assez grandes, de façon à ce que la distance entre la monolacune et sa réplique soit grande et donc la portée de ces interactions fictives soit négligeable. Ce qui nous mène donc à effectuer des tests de convergence sur l'énergie de formation pour un système contenant une monolacune et pour un système contenant 19 lacunes en fonction de la taille de la boîte de simulation. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.5. Nous pouvons remarquer que l'énergie de formation d'une monolacune est convergée pour une boîte de petite taille de 8 cellules unitaires. Pour le système qui contient 19 lacunes, nous voyons que la convergence est obtenue pour des tailles supérieures à 8 cellules unitaires. Si nous calculons les énergies de formation par monolacune, on constate que ces énergies convergent plus rapidement. Par exemple, l'énergie de formation par monolacune d'un agrégat de 19 lacunes est 0.8420 eV pour une boîte de 8 cellules unitaires et de 0.8418 eV pour une boîte de 10 cellules unitaires. Pour la suite des calculs, nous avons choisi de travailler avec une supercellule de taille latérale de 20 paramètres de maille, ce qui correspond à simuler 32000 atomes.

2.4.1.2 Stabilité relative des petits amas de lacunes V_n ($n=2-8$) dans différentes conformations

Chaque agrégat de lacunes de taille allant de 2 à 19 lacunes peut se présenter sous différentes conformations géométriques ; pour $n \geq 2$, il existe de nombreuses façons de disposer les monolacunes dans la supercellule afin de former un agrégat de lacunes de même taille. Afin d'étudier la stabilité relative de chaque taille, nous avons considéré quatre conformations

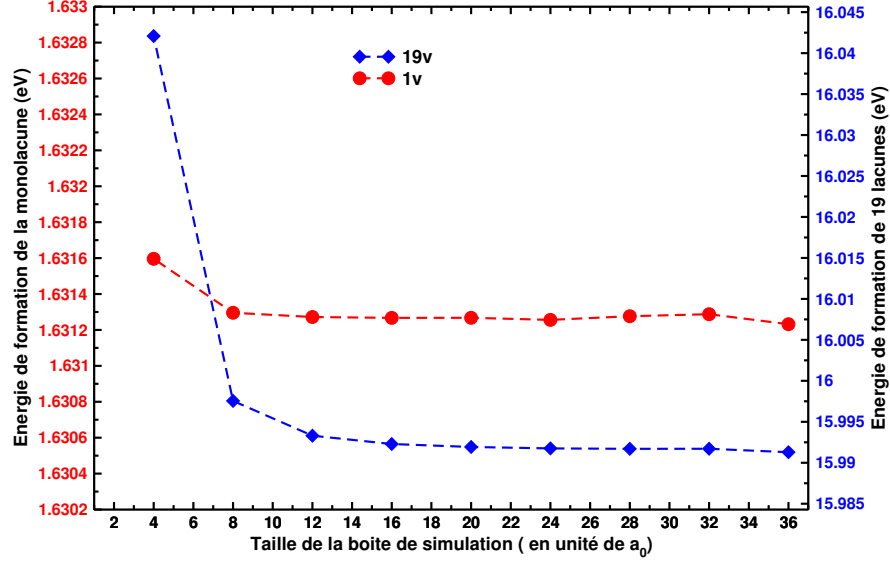


Figure 2.5 – Tests de convergence de l'énergie de formation en (eV) pour une monolacune et pour un agrégat de 19 lacunes en fonction de la taille de la boîte de simulation.

géométriques différentes. Nous présentons cette stabilité relative uniquement pour quelque agrégats de lacunes dont la taille allant de $n = 2$ à 8. A titre d'exemple, nous présentons dans la figure 2.6 les différentes conformations considérées pour $n = 2$ à 6 lacunes. Pour déterminer la conformation la plus stable, nous avons effectué une série de calculs de l'énergie de formation $\varepsilon_{V_n}^F$ et de liaison $\varepsilon_{V_n}^B$ pour chaque forme géométrique. Ces deux énergies sont respectivement calculées à partir des équations suivantes :

$$\varepsilon_{nv}^F = \left[E_{tot}^{(N-n) \times Ni} - \frac{N-n}{N} E_{tot}^{N \times Ni} \right], \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_{nv}^B = n\varepsilon_{1v}^F - \varepsilon_{nv}^F, \quad (2.4)$$

où $E_{tot}^{N \times Ni}$ et $E_{tot}^{(N-n) \times Ni}$ sont les énergies totales de la supercellule contenant N et $(N - n)$ atomes de nickel, respectivement, et ε_{1v}^F l'énergie de formation d'une monolacune. Une valeur positive de l'énergie de liaison indique que les n monolacunes préfèrent s'agglomérer pour former un amas de lacunes de taille n au lieu d'être isolées (n lacunes séparées).

Dans le tableau 2.6, nous présentons les résultats obtenus concernant les énergies de formation et de liaison pour les différentes formes géométriques considérées, ainsi que le nombre des liaisons Ni-Ni impliquées dans le processus de création de l'agrégat de lacunes. A l'issue de ces calculs, on constate que, pour tous les agrégats de lacunes de taille n ($n = 2 - 8$), la conformation A est la plus stable. En effet, cette conformation nécessite une énergie de formation la plus faible, et de plus, elle a l'énergie de liaison la plus élevée. On remarque

également que la configuration la plus stable pour chaque agrégat est celle qui comptabilise le plus grand nombre de "liaisons" de type 1nn (plus proche voisin, voir tableau 2.6). Cette conformation est présentée avec une couleur rouge dans la figure 2.6. Par exemple, l'agrégat V_2 est plus stable dans une conformation où les deux monolacunes sont plus proches voisines, et l'agrégat V_3 est plus stable dans une conformation géométrique équilatérale. On serait tenté de trouver cela intuitif, mais ceci n'est pas toujours le cas. En effet, dans l'aluminium qui est un métal de structure CFC comme le nickel, la bilacune est plus stable quand les deux monolacunes la formant sont secondes voisines l'une de l'autre [55]. Nous avons effectué des calculs similaires pour les autres tailles d'agrégats de lacunes. Les conformations les plus stables obtenues dans ce travail pour $n = 2 - 15$ sont regroupées dans la figure 2.7. On remarque que, pour les agrégats de tailles supérieures à 3 lacunes, les amas s'agglomèrent préférentiellement dans des configurations tridimensionnelles (hors plan). Les énergies de formation et de liaison par monolacune, obtenues pour tous les agrégats de lacunes V_n ($2 - 19$), sont présentées dans la figure 2.8. Nous constatons une diminution monotone globale de l'énergie de formation, et une augmentation monotone de l'énergie de liaison par monolacune avec l'augmentation de la taille de l'agrégat. La caractéristique la plus importante à noter est que ces deux énergies convergent asymptotiquement vers la valeur $\sim 0.8\text{eV}$, qui correspond à une sorte d'énergie de surface moyenne. En effet, on peut penser à un agrégat de très grande taille ou un vide comme étant composé d'un ensemble de surfaces de différentes orientations. L'énergie de formation du vide, par conséquent, sera elle-même une énergie de formation moyenne des surfaces constituantes. Pour s'assurer de la pertinence de cet ordre de stabilité sous contraintes mécaniques (dilatation), nous avons effectué des calculs sur ces conformations en imposant une tension uniaxiale, puis volumétrique sur la boîte de simulation.

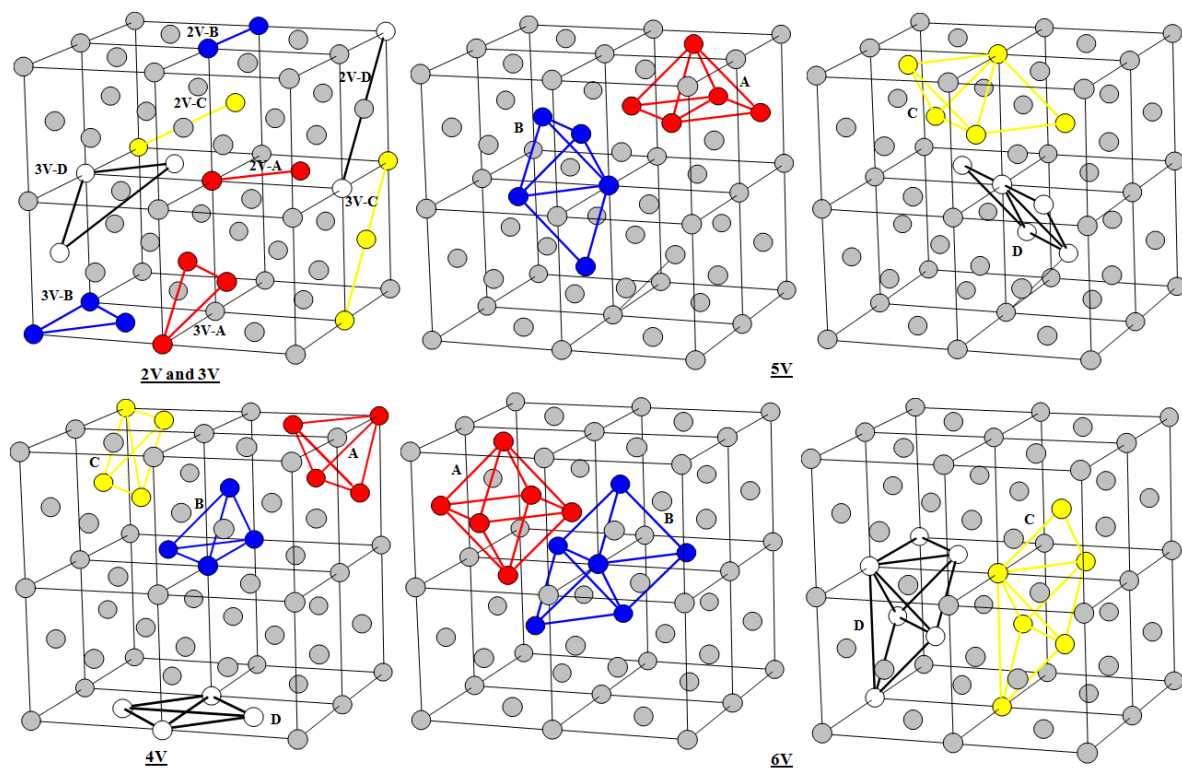


Figure 2.6 – Les différentes conformations considérées pour chaque taille d'agrégat de lacunes V_n ($n = 2 - 6$).

V_n	Conformation	Nombre de liaison (X_{pnn})	ϵ_{nv}^F (eV)	ϵ_{nv}^B (eV)
V_2	A	1_{1nn}	3.03	0.23
	B	1_{2nn}	3.23	0.029
	C	1_{3nn}	3.27	-0.005
	D	1_{4nn}	3.27	-0.005
V_3	A	3_{1nn}	4.21	0.68
	B	$2_{1nn} + 1_{2nn}$	4.40	0.49
	C	$2_{1nn} + 1_{4nn}$	4.43	0.46
	D	$2_{1nn} + 1_{3nn}$	4.44	0.45
V_4	A	6_{1nn}	5.16	1.36
	B	$5_{1nn} + 1_{2nn}$	5.35	1.18
	C	$5_{1nn} + 1_{3nn}$	5.39	1.14
	D	$4_{1nn} + 2_{2nn}$	5.54	0.99
V_5	A	$8_{1nn} + 2_{2nn}$	6.24	1.92
	B	$8_{1nn} + 1_{2nn} + 1_{3nn}$	6.30	1.86
	C	$7_{1nn} + 1_{2nn} + 2_{3nn}$	6.53	1.63
	D	$7_{1nn} + 2_{3nn} + 1_{4nn}$	6.56	1.59
V_6	A	$12_{1nn} + 3_{2nn}$	6.87	2.91
	B	$11_{1nn} + 2_{2nn} + 2_{3nn}$	7.18	2.60
	C	$10_{1nn} + 2_{2nn} + 2_{3nn} + 1_{5nn}$	7.43	2.36
	D	$10_{1nn} + 2_{2nn} + 2_{3nn} + 1_{4nn}$	7.43	2.36
V_7	A	$15_{1nn} + 3_{2nn} + 3_{3nn}$	7.81	3.60
	B	$14_{1nn} + 3_{2nn} + 4_{3nn}$	8.08	3.33
	C	$14_{1nn} + 2_{2nn} + 4_{3nn} + 1_{4nn}$	8.13	3.29
	D	$13_{1nn} + 4_{2nn} + 2_{3nn} + 1_{4nn} + 1_{5nn}$	8.26	3.16
V_8	A	$18_{1nn} + 4_{2nn} + 6_{3nn}$	8.71	4.34
	B	$18_{1nn} + 3_{2nn} + 6_{3nn} + 1_{4nn}$	8.75	4.30
	C	$17_{1nn} + 4_{2nn} + 5_{3nn} + 1_{4nn} + 1_{5nn}$	8.95	4.10
	D	$17_{1nn} + 4_{2nn} + 6_{3nn} + 1_{5nn}$	8.97	4.08

Tableau 2.6 – Énergies de formation ϵ_{nv}^F et de liaison ϵ_{nv}^B pour différentes conformations de chaque taille d'agrégat de lacunes V_n . X_{pnn} représente le nombre (X) et le type de liaisons (pnn) entre les monolacunes formant les amas.

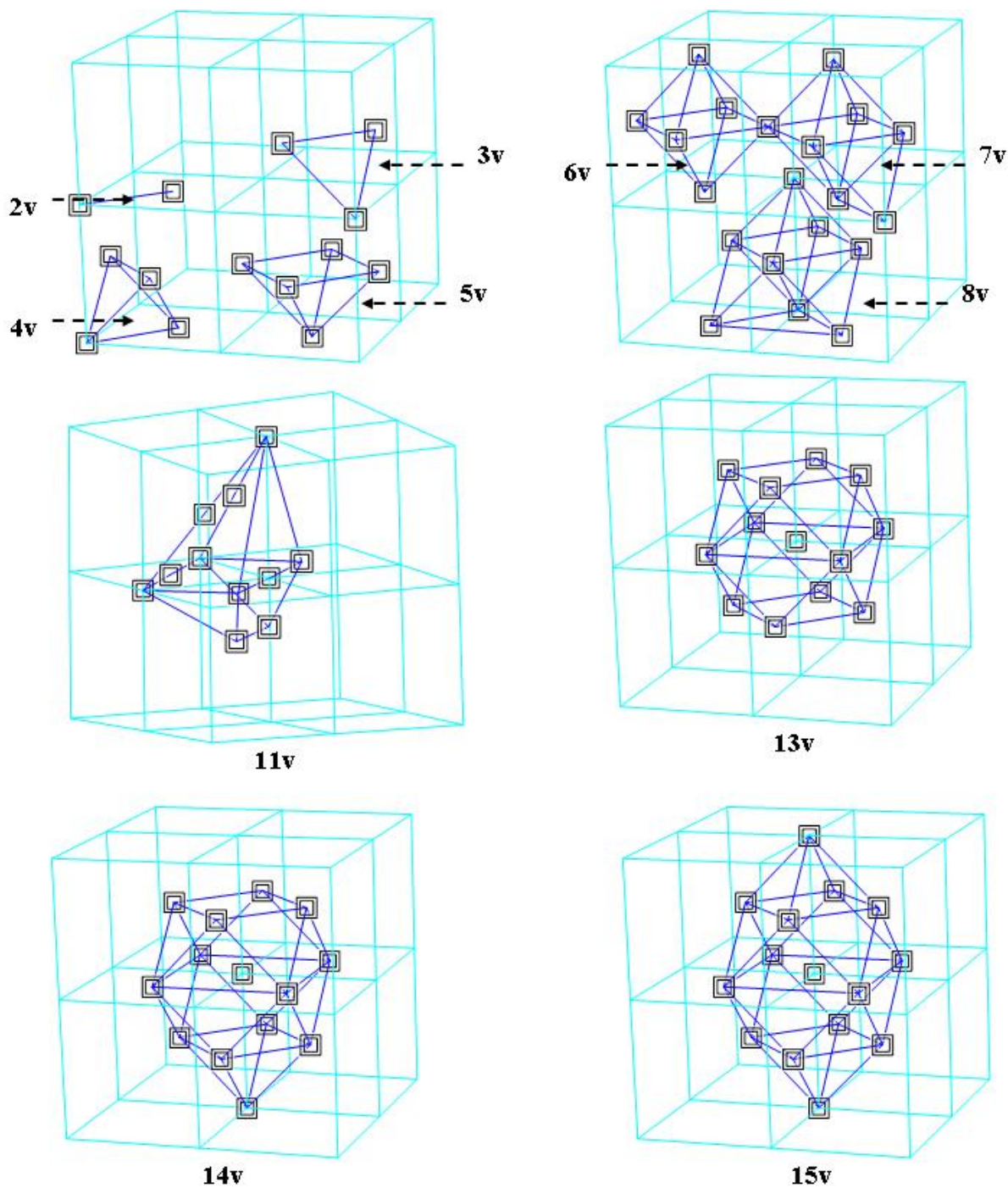


Figure 2.7 – Les conformations les plus stables obtenues pour quelques agrégats de taille $n = 2 - 15$ lacunes.

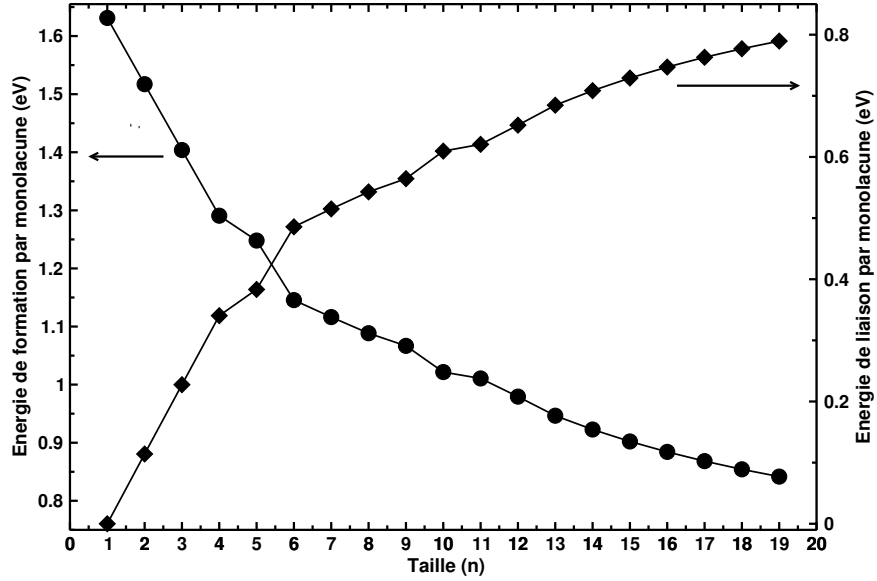


Figure 2.8 – Énergies de formation et de liaison (en eV) par monolacune en fonction de la taille des agrégats de lacunes, allant de 1 à 19 lacunes.

2.4.2 Étude sous contraintes uniaxiale et volumétrique

Pour mieux reproduire les conditions réelles d'usages de la structure, nous avons étudié l'effet d'une contrainte uni-axiale ou volumétrique (hydrostatique) sur le processus de formation des agrégats de lacunes V_n dans le nickel. La contrainte uniaxiale est réalisée en augmentant la taille de la boîte de simulation suivant une seule direction, tout en maintenant le volume constant. La taille de la boîte se trouve diminuée dans la direction transversale de manière à maintenir le volume fixe. Pour le cas d'une contrainte volumétrique (hydrostatique) la dilatation se fait uniformément dans les trois directions, ce qui implique une augmentation du volume de la boîte de simulation.

2.4.2.1 Contrainte uniaxiale

Pour modéliser la contrainte uniaxiale, nous avons procédé à une dilatation (augmentation) du paramètre de maille par étapes de 1.001 suivant une seule direction. À chaque étape, la relaxation des positions atomiques est effectuée par la méthode des gradients conjugués. Pour déterminer la stabilité relative des agrégats de lacunes de taille allant de 3 à 8 sous cette contrainte, nous avons évalué la variation de l'énergie de formation par monolacune en fonction de la déformation uni-axiale pour chaque forme géométrique considérée. Les résultats obtenus pour les différentes formes géométriques de chaque taille sont représentés dans la figure 2.9. Cette figure nous montre que, toutes les conformations ont un comportement commun, à savoir que l'énergie de formation diminue avec l'augmentation de la déformation.

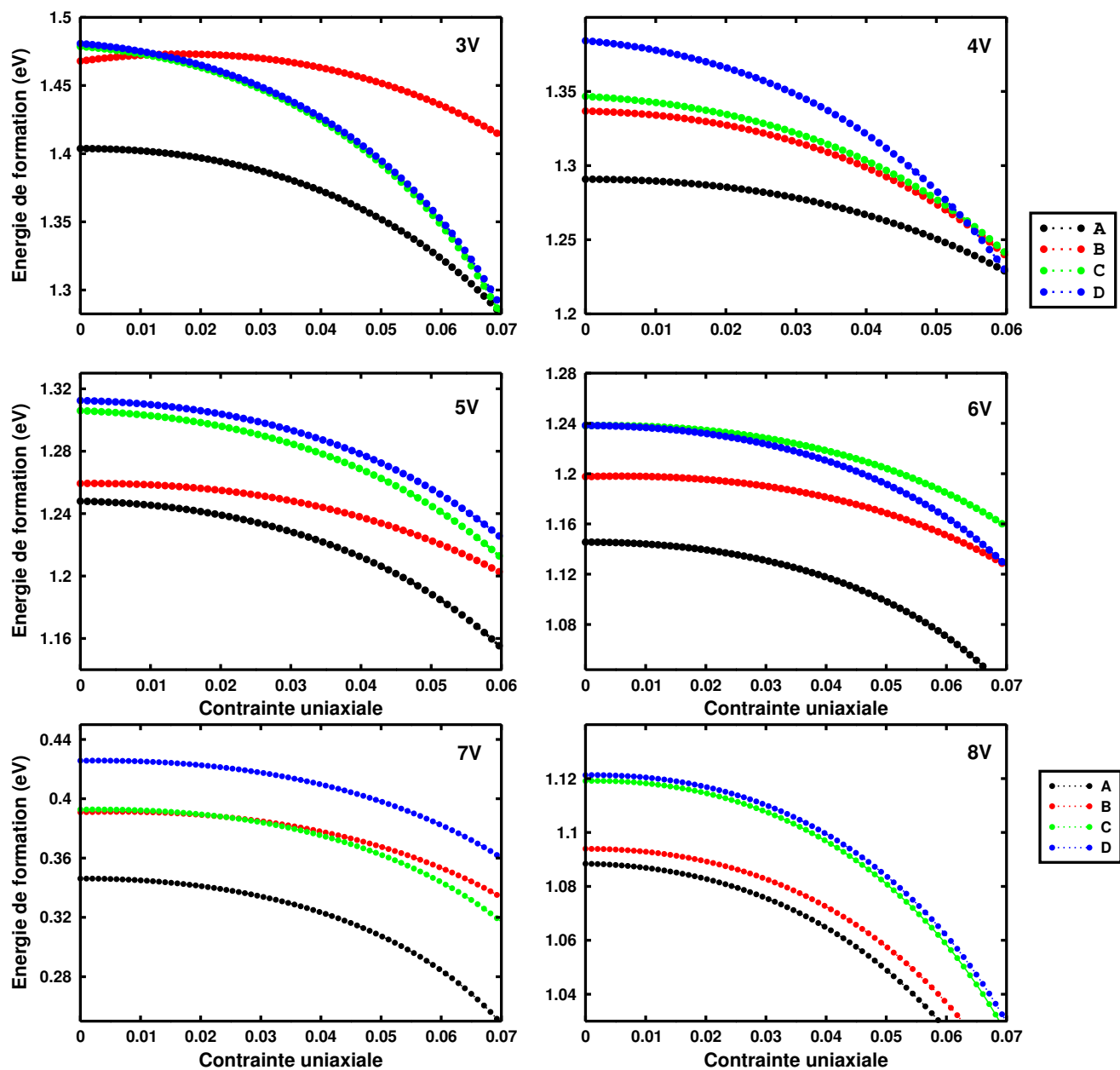


Figure 2.9 – Énergie de formation par monolacune (en eV) sous contrainte uni-axiale pour les différentes conformations de chaque agrégat de lacunes V_n ($n = 3 - 8$)

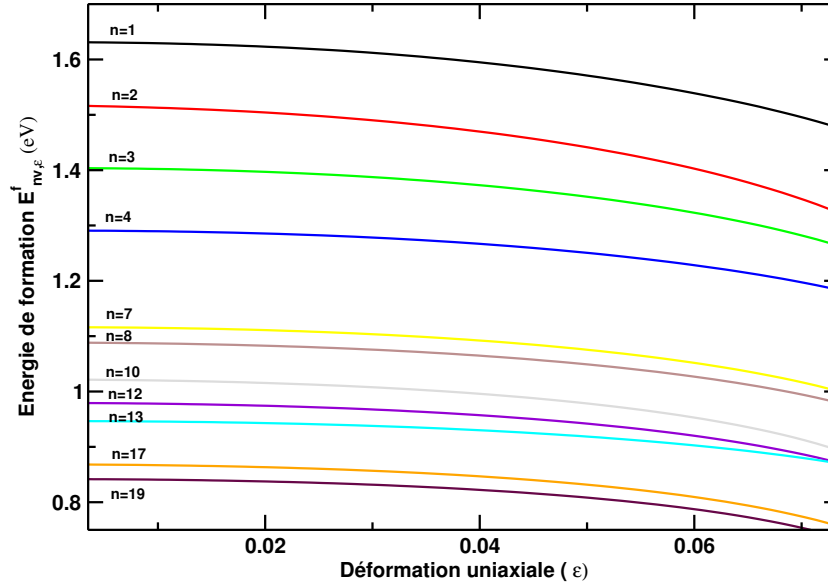


Figure 2.10 – Énergie de formation par monolacune (en eV) des agrégats de lacunes de différentes tailles en fonction de la déformation uniaxiale.

Ceci est dû à l'augmentation des longueurs de liaison Ni-Ni dans la direction de la déformation, ce qui induit un affaiblissement des liaisons, et par conséquent une diminution de l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons. Comme la création de lacunes nécessite la brisure d'un nombre de liaisons, l'énergie de formation correspondante s'en trouve alors réduite par rapport au système non contraint. Ces résultats montrent aussi, comme ceux obtenus précédemment (à 0 K sans contrainte), que la conformation-A est toujours la plus stable sous cette contrainte pour tous les agrégats de lacunes. Cependant, on ne trouve pas le même ordre de stabilité de ces conformations. Par exemple, pour un certain taux de déformation de 1.2% de la taille de la boîte de simulation pour les amas de taille $n = 3$ lacunes (voir la figure 2.9 - 3V), on constate une inversion de stabilité entre les deux conformations B et C ; leurs formes géométriques sont respectivement isocèle et linéaire. Cette inversion est produite par une augmentation importante des longueurs de liaisons Ni-Ni dans la conformation linéaire par rapport à celles de la conformation isocèle. Nous présentons, dans la figure 2.10, l'évolution de l'énergie de formation par monolacune pour différentes tailles allant de 1 jusqu'à 19 lacunes en fonction de la déformation. Nous remarquons que le comportement est identique pour toutes les tailles d'agrégats. L'énergie de formation diminue avec l'augmentation de la déformation. Cependant, le taux de variation dépend de la taille des agrégats. La diminution de l'énergie de formation en fonction de la contrainte est à mettre en rapport avec le fait bien connu que les contraintes mécaniques induisent/favorisent la formation de défauts lacunaires [89].

2.4.2.2 Contrainte volumétrique (hydrostatique)

Dans le cas de la contrainte volumétrique, nous avons imposé une dilatation de 1.0005 de la taille de la boîte de simulation durant chaque itération, suivant les trois directions. L'évolution de l'énergie de formation par monolacune en fonction de la contrainte volumétrique de chaque agrégat de lacunes V_n est représentée dans la figure 2.11. A la différence des résultats obtenus précédemment pour le cas d'une contrainte uniaxiale, nous remarquons que l'énergie de formation augmente au début, i.e. pour des petites déformations jusqu'à un maximum, puis elle diminue durant le reste du processus. Ce comportement est identique pour toutes les tailles d'agrégat, mais ce maximum est atteint plus rapidement pour des agrégats de plus grandes tailles comparativement à ceux de petites tailles ($n = 1$ et $n = 2$). Vu que toutes les liaisons Ni-Ni se dilatent, le résultat est contre-intuitif. Pour rendre compte de ce comportement, il faut se rappeler que la surface du défaut augmente également avec la contrainte. Ce qui conduit à l'augmentation de l'énergie de surface correspondante. Il y a fait une compétition entre deux effets : au début de la déformation volumétrique, l'énergie de surface du défaut tend à augmenter l'énergie de formation avec l'augmentation de la surface du défaut. D'autre part, l'élongation des liaisons Ni-Ni, au fur et à mesure qu'on augmente le taux de déformation, tend à réduire l'énergie de formation du défaut. En d'autres termes, la surface du défaut, augmente avec l'augmentation du volume. Par conséquent, l'énergie de surface augmente avec la contrainte. L'augmentation de l'énergie de surface tend à diminuer la contribution de l'énergie de liaison à petite déformation d'où un accroissement des énergies de formation. Cet accroissement atteint rapidement un maximum avant d'entamer une décroissance. Pour être plus clair, nous pouvons dire que, dans tous les cas, l'énergie de surface l'emporte aux petites déformations, alors que pour les grandes déformations, c'est l'énergie de liaison qui prend le dessus. Si on suppose que le défaut est sphérique et de rayon r , alors l'énergie de surface serait $\propto r^2$ et celle des "liaisons" serait $\propto r^3$. On voit bien que, pour de petits r (agrégats de petites taille), le premier terme l'emporte, et pour de grands r (agrégats de grandes taille), c'est le deuxième terme qui l'emporte.

Nous venons de voir que les contraintes uniaxiales ou volumétriques influent considérablement sur le processus de formation des amas de lacunes dans Ni. Maintenant, posons nous la question inverse : quel sera l'impact de la présence de ces amas de lacunes sur la limite élastique du nickel. C'est ce que nous proposons d'étudier dans la section suivante.

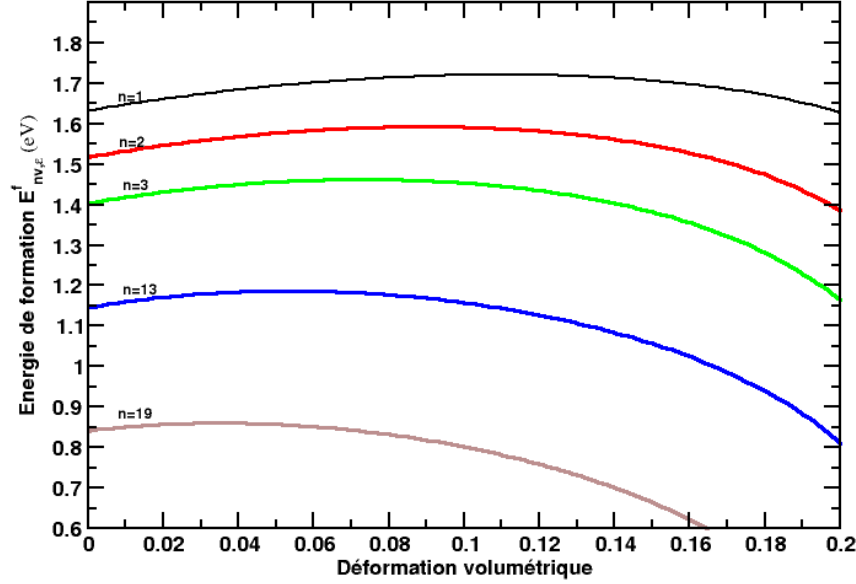


Figure 2.11 – Énergie de formation par monolacune (en eV) des agrégats de lacunes de différentes tailles en fonction de la déformation volumétrique

2.5 Effets des amas de lacunes sur la limite élastique du nickel

Pour voir l'effet de la présence de ces défauts sur les propriétés mécaniques du nickel massif, nous avons évalué l'influence de ces défauts sur la contrainte limite de la zone élastique de Ni. Ceci est réalisé sur un système parfait, puis sur un système contenant des défauts de taille variable soumis à des contraintes uniaxiale et volumétrique. La réponse de la structure, vis-à-vis de la déformation, est exprimée par la loi de Hooke,

$$\sigma = E\epsilon, \quad (2.5)$$

où σ , ϵ et E représentent respectivement, la contrainte, la déformation et le module de Young (régime élastique) du système. Pour mener cette "expérience", nous avons procédé comme précédemment à une dilatation de la boîte de simulation par étape, en multipliant la distance latérale (le long de l'axe Oy) par 1.001 à chaque étape. A chaque étape, les positions atomiques sont relaxées, et la contrainte σ^{yy} le long de l'axe Oy est recueillie. Les résultats de l'évolution de l'énergie totale du système et de la contrainte (σ^{yy} en Gpa) en fonction de la déformation uni-axiale, pour l'agrégat de 8 lacunes, sont présentés dans la figure 2.12.

Nous remarquons que dans la zone élastique, les comportements des deux structures parfaite et défectueuse sont identiques. Ceci nous renseigne d'une part, que le module de Young E est indépendant de la présence du défaut, et d'autre part, que la présence de ce dernier dans le système induit une diminution de la limite élastique. En effet, dans le cas de la structure parfaite, la zone élastique s'étend jusqu'à une contrainte maximale de l'ordre de 13.9 Gpa. Cette limite se trouve réduite à 8.2 Gpa après l'introduction d'un agrégat de taille 8 lacunes. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres tailles d'agrégats de lacunes (voir figure 2.13). Afin d'examiner la structure au niveau de la contrainte de rupture, nous avons utilisé le logiciel de visualisation Ovito [90] qui utilise le paramètre de centrosymétrie de Kelchner et *al.* [91]. Ce paramètre caractérise le degré de désordre à l'intérieur de la boîte de simulation pour quantifier localement l'écart de la structure par rapport à la structure parfaite de référence (CFC pour le cas de Ni). La visualisation du défaut est alors faite en ne conservant que les atomes dont le paramètre centrosymétrie n'est pas nul. Dans la figure 2.14, nous présentons la structure avant et juste après la rupture pour un système contenant un agrégat de 8 lacunes. On remarque, au niveau de la contrainte de rupture figure (2.14-b), la germination prématurée de défauts plus étendus, à savoir les défauts d'empilement et les dislocations, qui sont responsables de l'avènement de la déformation plastique. Juste avant le point de rupture (2.14- a), on constate que seuls les atomes autour de l'amas de lacunes sont représentés, ce qui signifie que la structure reste essentiellement inchangée.

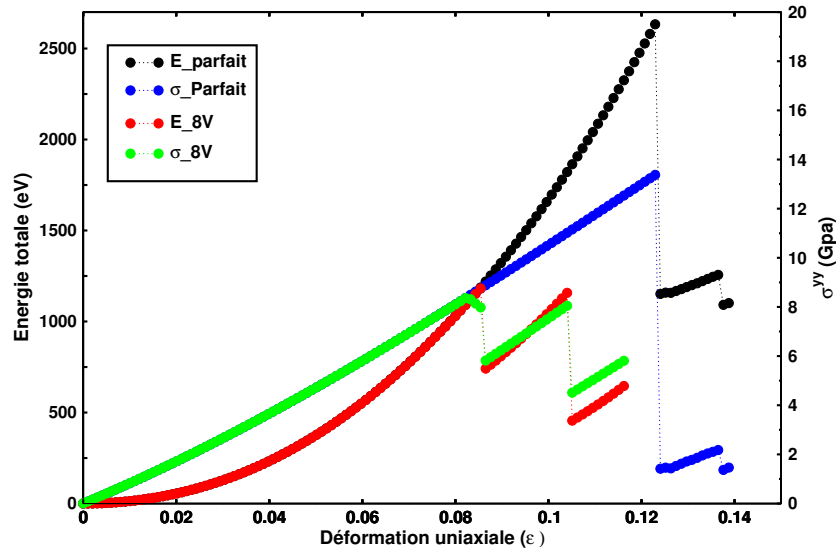


Figure 2.12 – Énergie totale (en eV) et contrainte (en GPa) pour un système contenant l'agrégat de taille 8 lacunes et pour un système parfait en fonction de la déformation uniaxiale ($\epsilon = \frac{L}{L_0} - 1$). L et L_0 sont respectivement la taille latérale de la boîte de simulation sous contrainte et en absence de contrainte.

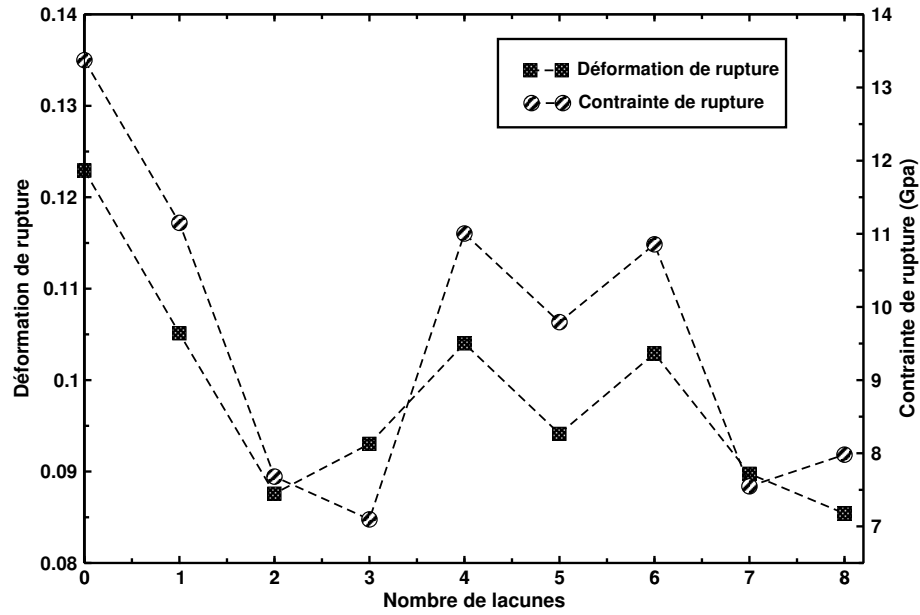


Figure 2.13 – Déformation et contrainte de rupture (en GPa) en fonction du nombre de lacunes dans l'agrégat sous contrainte uniaxiale.

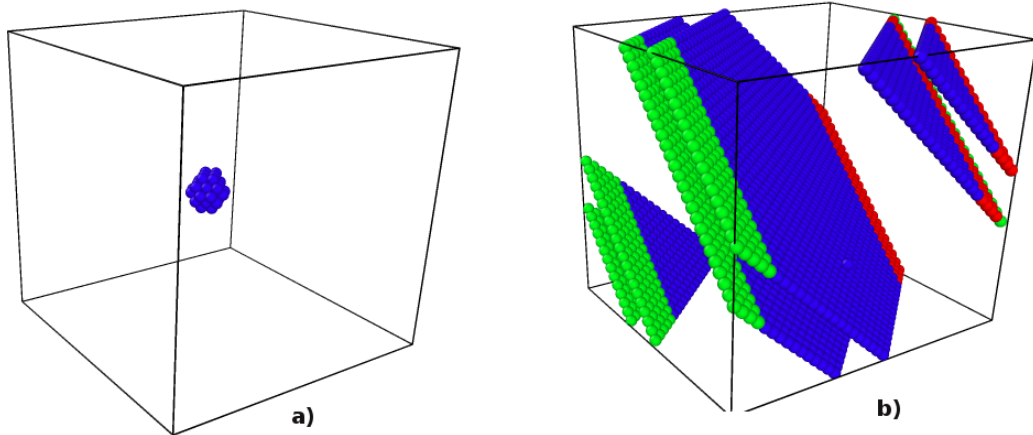


Figure 2.14 – Paramètre de centrosymétrie autour d'un agrégat de 8 lacunes juste avant (a) et après (b) le point de rupture.

Pour la contrainte volumétrique, les résultats obtenus sont représentés dans la figure 2.15. Comme dans le cas précédent, la présence du défaut dans le système induit une diminution importante de la limite élastique. En effet, dans le système parfait, la contrainte limite de la zone élastique est de 29.39 GPa. Après l'introduction du défaut dans la matrice, cette contrainte limite diminue jusqu'à 7.85 GPa. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres tailles d'agrégats de lacunes (voir figure 2.16). Cependant, la variation de la contrainte

en fonction de la déformation n'est plus linéaire, mais plutôt en accord avec l'équation d'état (EOS) [92] qui s'écrit :

$$\sigma(v) = \frac{3K_0(x-1)}{x^2} \exp[\zeta(1-x)], \quad (2.6)$$

où K_0 est le module de compressibilité du solide, avec $\zeta = \frac{3}{2}(K'_0 - 1)$, $K'_0 = \frac{\delta K_0}{\delta P}|_{P=0}$, où P est la pression, et

$$x = (V/V_0)^{1/3}, \quad (2.7)$$

où V_0 est le volume à l'équilibre. Dans le cas de la contrainte volumétrique nous avons :

$$V = V_0(1 + \epsilon). \quad (2.8)$$

On remplace cette expression dans l'équation 2.7, et on aura $x = (1 + \epsilon)^{1/3} \approx 1 + \frac{1}{3}\epsilon$, pour de petites déformations. On peut donc réécrire l'équation 2.6 comme suit :

$$\sigma(\epsilon) = \frac{K_0\epsilon}{(1 + \epsilon/3)^2} \exp\left[-\frac{\zeta\epsilon}{3}\right]. \quad (2.9)$$

En prenant la valeur expérimentale de $K_0 = 180$ GPa [84] et $\zeta = 5.2$ [93], la fonction 2.9 est tracée dans la figure 2.15 sur laquelle nous avons ajouté les résultats de nos simulations.

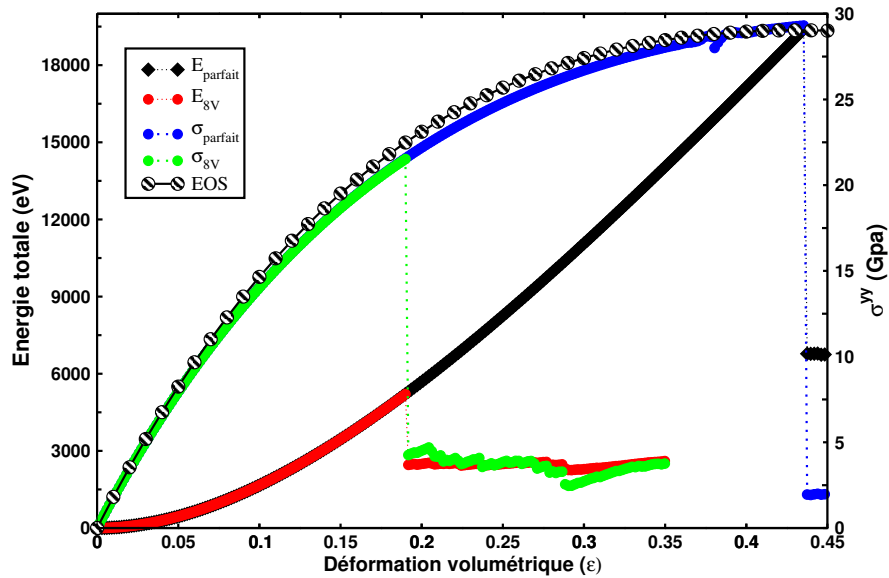


Figure 2.15 – Énergie totale en (eV) et contrainte en (GPa) pour le système contenant l'agrégat de taille 8 lacunes et pour un système parfait en fonction de la déformation volumétrique ($\epsilon = \frac{V}{V_0} - 1$). V et V_0 sont respectivement le volume de la boîte de simulation sous contrainte et en absence de contrainte.

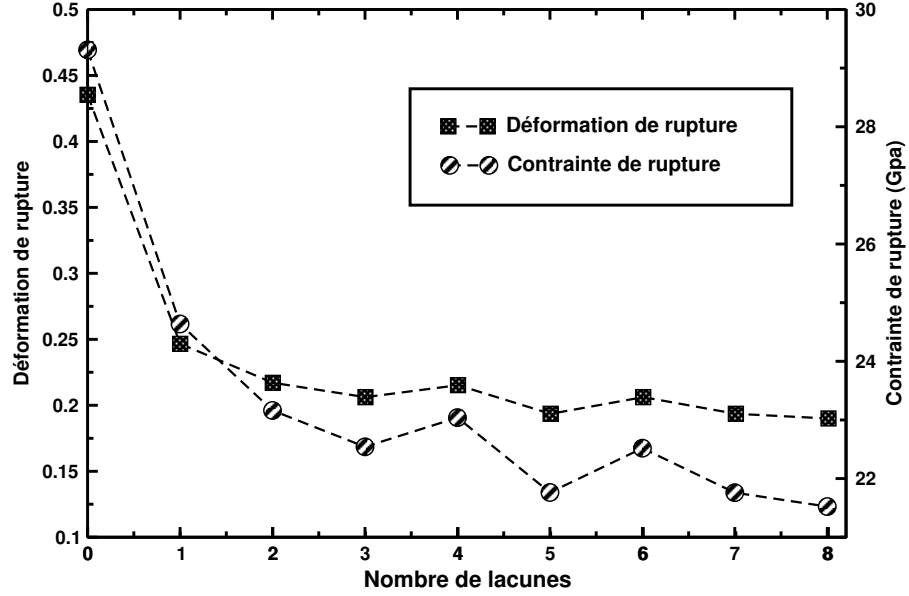


Figure 2.16 – Déformation et contrainte de rupture (en Gpa) en fonction du nombre de lacunes sous contrainte volumétrique.

2.6 Étude à température finie sous contraintes : contribution des termes entropiques

2.6.1 Méthodologie de calcul

Les études effectuées sur la stabilité relative des différents amas de lacunes qui sont soumis aux sollicitations externes, telles les contraintes uniaxiale et volumétrique à température nulle, ont été réalisées par le calcul des énergies de formation et de liaison. En plus de ces effets de contraintes externes, la température joue un rôle crucial dans la formation et la stabilité de ces amas de lacunes. C'est la première fois que des calculs théoriques sont menés sur l'influence de la température sur les amas de lacunes de taille relativement grande dans le nickel. A température finie, l'étude de la stabilité de ces différents amas de lacunes passera nécessairement par l'évaluation de leurs énergies libres de formation et de liaison. L'énergie libre de formation de Helmholtz à la température T est donnée par

$$A_{nv}^F = E_{nv}^F - TS_{nv}^F,$$

où E_{nv}^F est l'énergie de formation calculée à $T = 0$, et S_{nv}^F est l'entropie de formation du défaut. Celle-ci provient essentiellement du changement du spectre de vibration du système dû à la présence du défaut. Une autre partie provient du réarrangement du nuage électronique

dû également à la présence du défaut. Cependant, on n'a pas accès à cette quantité, vu que nous utilisons un potentiel semi-empirique.

L'énergie libre d'un défaut peut être obtenue en utilisant des approches théoriques complexes, telles que l'intégration thermodynamique [94] et la méta-dynamique [95]. Cependant, ces méthodes demandent des calculs intensifs, et pour le nickel nous n'avons trouvé qu'une seule étude effectuée par Koning [96] où l'énergie libre de liaison d'une bilacune a été calculée par la méthode d'intégration thermodynamique [94]. D'autre part, la méthode quasi-harmonique, que nous avons utilisée, simplifie considérablement ce travail. Cette approximation a été introduite par Foiles [97] qui a conclu qu'elle donne des résultats en accord avec la méthode de Monte Carlo pour des températures allant jusqu'à la moitié de la température de fusion.

Afin d'obtenir l'entropie de formation, nous avons calculé le spectre de phonons du nickel dans l'approximation harmonique, en présence et en l'absence de lacunes. Dans cette approximation, le spectre de phonons est obtenu en utilisant la méthode de petits déplacements [98] qui consiste à déplacer chaque atome autour de sa position d'équilibre, dans chacune des trois directions de l'espace, afin d'obtenir la matrice dynamique. Celle-ci est ensuite diagonalisée pour arriver au spectre des phonons. La matrice dynamique est définie comme suit :

$$D_{i,j}^{\alpha,\beta} = \frac{1}{m} \frac{\delta^2 E}{\delta u_i^\alpha \delta u_j^\beta} \quad (2.10)$$

E représente l'énergie totale du système, u_i^α et u_i^β les déplacements des atomes i et j dans les directions α et β respectivement, à partir de leurs positions d'équilibre. Dans notre cas, la matrice dynamique a été calculée pour 4000 atomes autour de l'agrégat de lacunes en déplaçant chaque atome de $\pm 0.01 \text{ \AA}$ dans chacune des trois directions.

Il existe deux façons de calculer la contribution de l'entropie de vibration d'après Mishin [99]. (i) la méthode de cluster intégré (the embedded cluster method) : on prend une sphère centrée autour du défaut d'une taille suffisante pour contenir un grand nombre d'atomes. On calcule le spectre de phonons correspondant en diagonalisant la matrice dynamique. La taille de la matrice est évidemment limitée par les ressources du calculateur utilisé. (ii) la méthode de supercellule : on considère tous les atomes dans la boîte de simulation (la taille de la boîte était limitée par la dimension de la matrice qui peut être traitée sur un ordinateur). Dans la première méthode, c'est comme si nous étudions un système N_{cl} atomes avec des conditions aux limites fixes, alors que dans la seconde méthode, les conditions aux limites périodiques sont utilisées. La différence entre les deux est la présence de trois fréquences de valeur zéro dans la seconde méthode qui correspondent à la translation uniforme de tout

le système le long des trois directions de l'espace. Ces fréquences sont absentes dans la première méthode, puisque le déplacement uniforme de la sphère autour des défauts requiert de l'énergie. Nous avons examiné les deux méthodes dans ce travail et nous avons constaté que même si quantitativement elles peuvent différer légèrement, le profile de la stabilité relative des différents amas est similaire dans les deux méthodes.

Une fois le spectre de phonons connu à partir de l'une des deux méthodes, on peut utiliser deux formules pour calculer la contribution des phonons à l'entropie et à l'énergie libre du système. Dans la première méthode l'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$A(N, T) = E(N) + A_{vib}(N, T), \quad (2.11)$$

où l'énergie libre de vibration est donnée par la formule suivante :

$$A_{vib}(N, T) = \frac{N}{N_{cl}} k_B T \sum_{i=1}^{3N_{cl}} \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar \omega_i(N_{cl})}{2k_B T} \right], \quad (2.12)$$

où N_{cl} est le nombre d'atomes entourant le défaut, qui sont inclus dans le calcul de phonons.

On obtient, dans ce cas, l'entropie, à partir de cette équation :

$$S_{vib}(N, T) = \frac{\partial A_{vib}(N, t)}{\partial T}.$$

L'énergie libre de formation à température quelconque est alors donnée par :

$$A_{nv}^F = A(N - n, T) - \frac{N - n}{N} A(N, T). \quad (2.13)$$

Dans la deuxième méthode, l'énergie libre de formation de Helmholtz est donnée par

$$A_{nv,\epsilon}^F = E_{nv,\epsilon}^F - T S_{nv,\epsilon}^F, \quad (2.14)$$

avec une relation similaire pour l'énergie libre de liaison $A_{nv,\epsilon}^B$ en utilisant l'énergie de liaison ($E_{nv,\epsilon}^B$) et l'entropie de liaison ($S_{nv,\epsilon}^B$) : $A_{nv,\epsilon}^B = E_{nv,\epsilon}^B - T S_{nv,\epsilon}^B$. Dans l'approximation harmonique l'entropie de formation S_{nv}^F est donnée d'après Grimvall [100] et Mishin [99] par l'équation suivante

$$S_{nv,\epsilon}^F = -k_B \left(\sum_{i=1}^{3(N-n-1)} \ln \omega_i^{nv,\epsilon} - \frac{N-n-1}{N-1} \sum_{i=1}^{3(N-1)} \ln \omega_i^{0v,\epsilon} \right), \quad (2.15)$$

où les termes $\omega_i^{nv,\epsilon}$ et $\omega_i^{0v,\epsilon}$ représentent respectivement les fréquences de vibration sous contrainte (ϵ) après et avant introduction d'un amas de n monolacunes, et k_B la constante

de Boltzmann. Cette équation s'applique dans le cas où les conditions aux limites périodiques sont utilisées (la deuxième méthode); dans ce cas, les trois modes les plus faibles ont une fréquence nulle et doivent être retirés de la sommation. Quand un amas fini d'atomes autour du défaut est utilisé, il n'est pas nécessaire d'enlever les trois premières fréquences acoustiques telle qu'elle sont données dans la formule ci-dessus (équation 2.15), puisque celles-ci ne s'annulent pas. Les équations 2.15 et 2.14, représentant l'entropie de formation et l'énergie libre de formation, sont en principe justifiées uniquement à des températures suffisamment élevées.

2.6.2 Résultats et discussions

2.6.2.1 Stabilité relative des agrégats V_n ($n=1 - 6$) en absence de contraintes

Afin de voir l'influence de la température sur la stabilité relative des agrégats V_n ($1 \leq n \leq 6$), nous avons effectué des calculs pour déterminer l'énergie de formation, l'entropie de formation et l'énergie libre de formation des agrégats V_n . Pour chaque taille d'agrégat, nous avons pris en compte quatre différentes conformations (A, B, C et D). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.7. On constate d'une part, que la conformation A présente une énergie libre de formation plus faible par rapport aux autres (B, C et D), donc la plus stable dans le domaine de température $[0, 900 \text{ K}]$. D'autre part, les énergies libres de formation A_{nv}^F dans chaque conformation pour chaque taille d'agrégat, diminuent avec l'augmentation de la température (voir figure 2.17). Cette diminution est due à la contribution des différents termes entropiques $\frac{S_{nv}^F}{k_B}$ qui sont positifs pour toutes les températures considérées (voir le tableau 2.7) dans l'énergie libre de formation (voir équation 2.14). Ceci montre clairement qu'il devient plus facile de créer des lacunes/défauts à mesure que la température augmente.

Nous reportons, dans le tableau 2.8, les énergies de formation, de liaison ainsi que les entropies de formation obtenues pour les agrégats de lacunes V_n ($n=1 - 6$) dans des conformations les plus stables. Celles-ci sont schématisées dans la figure 2.7. Dans le même tableau, nous rappelons les résultats des calculs théoriques de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich *et al.* [18] obtenus pour les agrégats V_n ($1 \leq n \leq 6$) dans des conformations comme indiquées sur la figure 2.18. Les formes géométriques des agrégats de lacune les plus stables, trouvées dans ce présent travail, différent de celles avancées par les auteurs sus-cités. Dans le cas des agrégats V_3 (trilacunes) et V_4 (quadrilacunes), les résultats de ces auteurs, indiquent, respectivement, que la conformation sous forme d'un tétraèdre et diamant sont les plus stables. Nos résultats, montrent que c'est la conformation sous forme d'un triangle équilatéral qui est la plus stable pour l'agrégat V_3 et la conformation sous forme d'un tétraèdre pour V_4 . Pour un amas

		0 K		300 K			600 K			900 K		
		ε_{nv}^F	$\frac{S_{nv}^F}{k_B}$	ε_{nv}^F	$\frac{S_{nv}^F}{k_B}$	A_{nv}^F	ε_{nv}^F	$\frac{S_{nv}^F}{k_B}$	A_{nv}^F	ε_{nv}^F	$\frac{S_{nv}^F}{k_B}$	A_{nv}^F
V ₁		1.63	2.65	1.65	2.60	1.58	1.67	2.53	1.54	1.69	2.45	1.50
V ₂	A	3.03	5.17	3.07	4.98	2.95	3.11	4.75	2.87	3.15	4.47	2.80
	B	3.23	5.40	3.28	5.28	3.14	3.32	5.14	3.05	3.36	4.96	2.97
	C	3.27	5.37	3.31	5.27	3.17	3.35	5.14	3.08	3.38	4.97	3.00
	D	3.27	5.39	3.31	5.28	3.17	3.35	5.15	3.08	3.38	4.99	3.00
V ₃	A	4.21	7.26	4.27	6.85	4.09	4.32	6.36	3.99	4.36	5.81	3.91
	B	4.40	7.89	4.47	7.50	4.28	4.53	7.03	4.17	4.58	6.48	4.08
	C	4.43	7.73	4.50	7.39	4.31	4.56	6.98	4.20	4.61	6.48	4.10
	D	4.44	7.67	4.50	7.35	4.31	4.56	6.95	4.20	4.61	6.48	4.10
V ₄	A	5.16	8.02	5.22	7.65	5.02	5.27	7.17	4.90	5.30	6.59	4.79
	B	5.35	9.56	5.43	8.86	5.20	5.50	8.06	5.08	5.54	7.18	4.99
	C	5.39	9.31	5.46	8.65	5.24	5.53	7.90	5.12	5.57	7.07	5.02
	D	5.54	10.91	5.64	9.93	5.38	5.72	8.86	5.27	5.78	7.73	5.18
V ₅	A	6.24	11.59	6.34	10.44	6.07	6.42	9.19	5.95	6.47	7.89	5.86
	B	6.29	10.25	6.37	9.61	6.13	6.44	8.84	5.98	6.48	7.93	5.87
	C	6.53	11.58	6.63	10.63	6.35	6.71	9.56	6.21	6.76	8.40	6.10
	D	6.56	11.36	6.65	10.45	6.38	6.73	9.41	6.24	6.77	2.26	6.13
V ₆	A	6.87	12.96	6.99	11.48	6.69	7.07	9.92	6.56	7.12	8.32	6.47
	B	7.18	12.22	7.28	11.16	6.99	7.36	9.95	6.84	7.40	8.61	6.73
	C	7.43	12.51	7.53	11.59	7.23	7.61	10.50	7.07	7.66	9.24	6.94
	D	7.43	12.50	7.53	11.58	7.23	7.61	10.47	7.07	7.66	9.21	6.95

Tableau 2.7 – Énergies de formation (ε_{nv}^F), énergies libre de formation (A_{nv}^F) et entropies de formation (S_{nv}^F) des agrégats de lacunes V_n (n allant de 1 à 6) pour différentes températures

de six lacunes V_6 , nous trouvons que la conformation sous forme d'un octaèdre est la plus stable. Lam et Dagens [15] ont trouvé une seconde conformation avec la même énergie que la conformation octaédrique. Pour s'assurer de nos résultats obtenus avec le potentiel EAM de Foiles et *al.* [24], nous avons mené une série de calculs de type *ab initio* sur la stabilité des agrégats de lacunes V_n ($1 \leq n \leq 6$) dans des même conformations évoquées ci-haut. Les résultats obtenus confortent les prédictions du potentiel EAM de Foiles et *al.* [24].

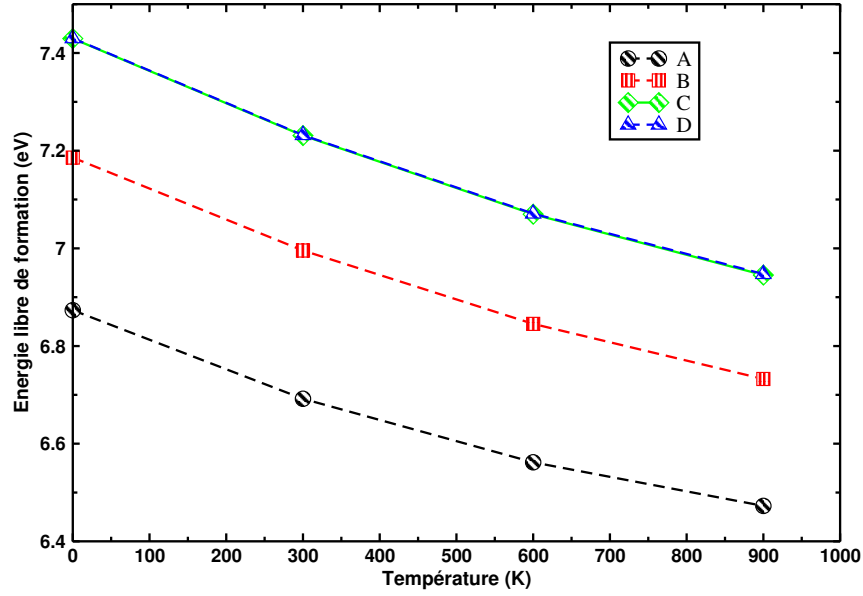


Figure 2.17 – Énergie libre de formation (en eV) pour chaque conformation de l'agrégat de 6 lacunes en fonction de la température

	Nos calculs	Référence [18]	Référence [15]
n	ε_{nv}^F	ε_{nv}^F	ε_{nv}^F
	ε_{nv}^B	ε_{nv}^B	ε_{nv}^B
	S_{nv}^F/k_B	S_{nv}^F/k_B	S_{nv}^F/k_B
1	1.63 - 2.66	1.59 - 1.95	1.33 - -
2	3.03 0.23 5.17	2.99 0.19 3.97	2.66 0.004 -
3	4.21 0.68 7.28	3.96 (tétraèdre) 0.82 9.17	3.90 (tétraèdre) 0.10 -
4	5.16 1.36 8.03	5.52 (diamant : 4.93) 0.85 (diamant : 1.43) 6.06 (diamant : 11.89)	5.08 (diamant) 0.24 -
5	6.24 1.92 11.61	- - -	5.86 (2 configurations) 0.80 -
6	6.87 2.91 13.00	- - -	6.82 (2 configurations) 1.18 -

Tableau 2.8 – Les énergies de formation ε_{nv}^F , de liaison ε_{nv}^B et entropies de formation S_{nv}^F/k_B des agrégats de lacunes obtenues à T=0 K dans les conformations les plus stables (Cf. à la figure 2.7) . Une comparaison est faite avec les résultats antérieurs de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich *et al.* [18] obtenus pour la V_3 dans conformation tétraédrique (figure 2.18 -3v), et V_4 dans une conformation diamant (cf. figure 2.18 -4v). Pour les agrégats V_5 et V_6 , les conformations

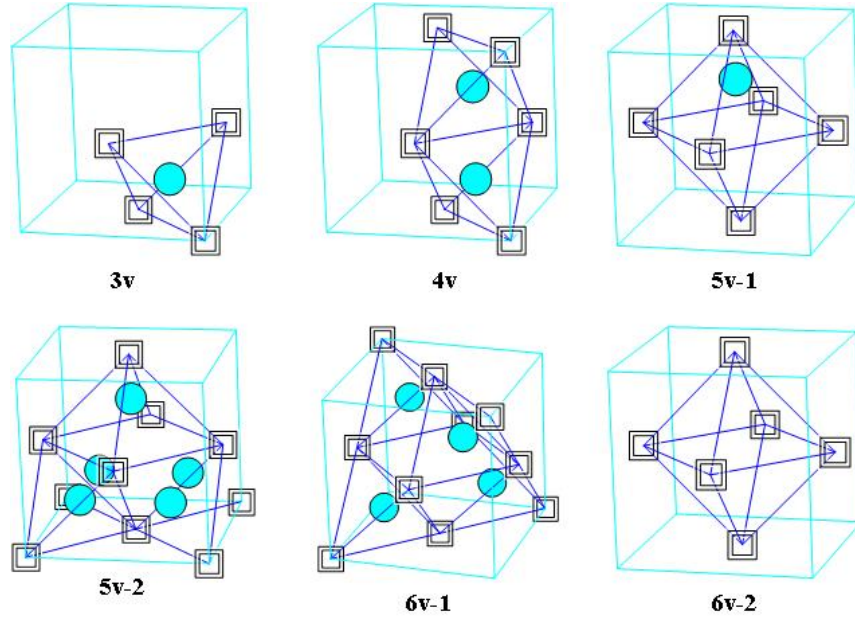


Figure 2.18 – Les agrégats les plus stables, de taille allant de 3 à 6 lacunes, trouvés dans les travaux de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich et *al.* [18].

2.6.2.2 Effets conjugués de la température et des contraintes

Nous avons aussi étudié la stabilité des agrégats de lacunes V_n ($1 \leq n \leq 19$) à température finie en tenant compte des contraintes uniaxiale et volumétrique. Les résultats trouvés à $T = 300$ K, pour l'énergie libre de formation A_{nv}^F des agrégats V_n ($1 \leq n \leq 19$), sont indiqués dans la figure 2.19. Comparativement au système libre, nous remarquons que l'introduction des contraintes uni-axiales ou volumétriques a pour effet l'abaissement des énergies libres de formation de l'agrégat V_n et donc l'augmentation de leur concentration c_{nv} , comme on peut le constater à partir de la relation :

$$c_{nv} = \frac{g_{nv}}{n} \exp(-A_{nv,\epsilon}^F / k_B T), \quad (2.16)$$

où g_{nv} , appelé le facteur géométrique, représente la multiplicité de manières de disposer les monolacunes de l'agrégat, tout en conservant une monolacune fixe. On a par exemple $g_{2v} = 6$ pour la bilacune et $g_{3v} = 8$ pour la trilacune [100].

L'étude de la stabilité des agrégats de lacunes V_n , à une température donnée et sous contrainte, peut être aussi réalisée en considérant les probabilités de dissociation de l'agrégat de lacunes de taille n en de petits amas de tailles inférieures. Comme indiqué dans le travail

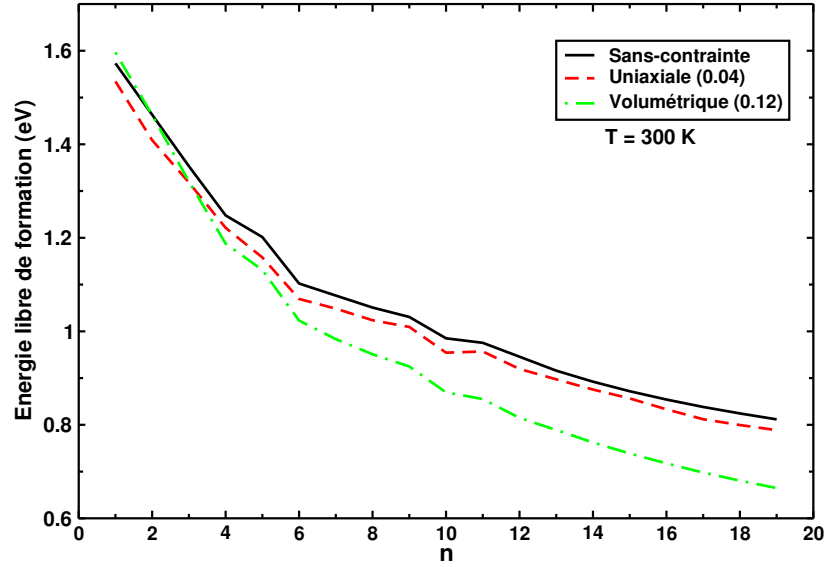


Figure 2.19 – Énergie libre de formation par monolacune (eV) à 300K en fonction de la taille des agrégats de lacunes.

de Zhang [55], il existe plusieurs chemins pour qu'un agrégat de taille n puisse se dissocier en de petits agrégats de lacunes. La probabilité totale de dissociation de l'agrégat V_n est donnée par :

$$p(n) = \frac{1}{c_{nv}} \sum_{\{\alpha\}} \prod_{m=1}^{n-1} (c_{mv})^{\alpha_m}, \quad (2.17)$$

où la somme est calculée sur tous les chemins de dissociation notés par le symbole α dans cette équation, et α_m le nombre de fois qu'un agrégat de taille m et de concentration c_{mv} apparait dans un chemin particulier. A titre d'exemple, un agrégat de trois lacunes peut se dissocier en trois monolacunes avec $\alpha_m = \{3, 0\}$, ce qui donne une contribution de c_{1v}^3/c_{3v} . Il peut également se dissocier en une monolacune et une bilacune avec $\alpha_m = \{1, 1\}$, et donc une contribution de $c_{1v}c_{2v}/c_{3v}$. Une taille critique n^* a été définie dans le travail de Zhang [55], au-delà de laquelle tous les agrégats ont une probabilité de dissociation inférieure à 0.5. L'objectif est de mesurer combien une concentration de défauts hors d'équilibre peut survivre pour éventuellement capturer plus de lacunes et former des vides plus grands. Une probabilité de dissociation plus petite implique une longue durée de vie du défaut dans la structure et donc, une plus grande probabilité que le défaut rencontre d'autres lacunes et les absorbe.

Dans le tableau 2.9, nous présentons les résultats obtenus concernant le logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} pour toutes les conformations considérées de chaque taille d'agrégat, allant de 2 à 6 lacunes, pour différentes températures sans contrainte ainsi

n	Conformation	g_{nv}	$\ln(P_{tot})$		
			300K	600K	900K
V_2	A	6	-9.64	-5.17	-3.63
	B	3	-1.47	-0.90	-0.71
V_3	A	8	-16.81	-7.92	-4.87
	B	12	-10.05	-4.88	-3.07
	C	6	-8.19	-3.67	-2.09
	D	24	-9.32	-4.95	-3.42
V_4	A	2	-23.66	-10.54	-6.01
	B	12	-18.59	-8.81	-5.30
	C	12	-17.08	-8.11	-4.87
	D	3	-10.11	-3.83	-1.40
V_5	A	6	-21.54	-10.41	-6.44
	B	24	-20.82	-11.06	-7.66
	C	48	-12.77	-7.33	-5.30
	D	48	-11.53	-6.75	-4.93
V_6	A	1	-35.33	-15.91	-9.33
	B	30	-26.99	-13.83	-9.38
	C	24	-17.66	-9.26	-6.41
	D	24	-17.67	9.27	6.41

Tableau 2.9 – Logarithme de la probabilité totale de la dissociation P_{tot} et le facteur géométrique g_{nv} pour différentes conformations de chaque taille d'agrégat allant de 2 à 6 lacunes

que leurs facteurs géométriques g_{nv} . Pour chaque taille d'agrégat, les résultats montrent que la conformation A est toujours la plus stable par rapport aux autres conformations. Les probabilités de dissociation relatives à cette conformation sont inférieures à celles des conformations B, C et D. Autrement dit, la température n'induit pas d'inversion de stabilité dans les conformations considérées. On remarque aussi que la probabilité de dissociation de chaque conformation de même taille augmente avec la température, ce qui induit une diminution de stabilité ; ce qui correspond à la réalité. En effet, si on veut diminuer le nombre de lacunes dans un système, on le fait porter à haute température (traitement thermique).

Nous avons calculé, pour tous les agrégats (de 1 jusqu'à 19 lacunes), les probabilités de dissociation sous l'effet de la température et en présence des contraintes (uniaxiale et volumétrique). Nous trouvons dans ce travail $n^* = 1$ pour les lacunes dans le nickel, ce qui signifie que tous les amas de lacunes sont stables pour tous les paramètres utilisés : des températures allant jusqu'à 900 K et les effets de contraintes uniaxiale et volumétrique qui sont appliquées de 0.04 et 0.12, respectivement. Comme une tendance générale, la température tend à diminuer la stabilité des défauts, tandis qu'une dilatation volumétrique tend à la renforcer. Tous les agrégats de lacunes, que nous avons étudié dans le présent travail, sont

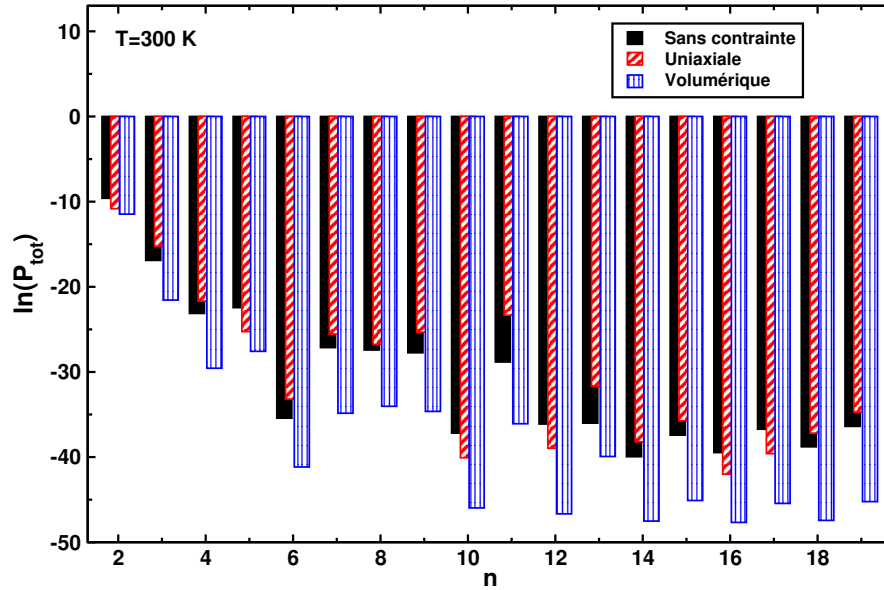


Figure 2.20 – Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes dans Ni à 300 K en fonction de la taille d'agrégat.

stables et peuvent donc grossir par un mécanisme de capture d'autres lacunes. Les résultats sont présentés sur les figures 2.20, 2.21 et 2.22. On constate que les agrégats de lacunes deviennent moins stables quand la température est élevée (voir figure 2.20 et figure 2.21). La contrainte uni-axiale appliquée de 0.04 % n'a pas d'effet notable sur les probabilités de dissociation. Cependant, la contrainte volumétrique tend à renforcer la stabilité des agrégats de lacunes. Un facteur qui peut modifier les présents résultats est l'inclusion de plus de chemins de dissociation. Nous avons considéré que, pour un agrégat de taille donnée, une dissociation ne se produit qu'aux configurations les plus stables des plus petits agrégats. En réalité, un agrégat de taille n peut se dissocier en agrégats de petits tailles qui ne sont pas nécessairement les plus stables. L'inclusion de ces chemins possibles de dissociation pourrait bien augmenter la probabilité de dissociation de nos agrégats.

Une autre contribution non incluse dans ce travail est due aux effets anharmoniques (l'expansion du volume). Nous utilisons actuellement une méthode plus sophistiquée pour calculer les énergies libres de liaison pour le cas d'une bilacune. Nous faisons des simulations de méta-dynamique en introduisant l'effet d'expansion du volume. Nos résultats préliminaires indiquent que la bilacune est stable pour des températures inférieures à 1000 K, et instable pour des températures supérieures à 1000 K. Ce ne sont encore que des résultats qualitatifs qui peuvent être affinés pour obtenir une évaluation plus quantitative. Nous pensons qu'un comportement similaire peut être obtenu pour les agrégats de plus grande taille, mais la température critique peut varier suivant la taille de l'agrégat. A notre avis, les résultats de cette étude ne sont valables que pour des températures inférieures à une valeur particulière :

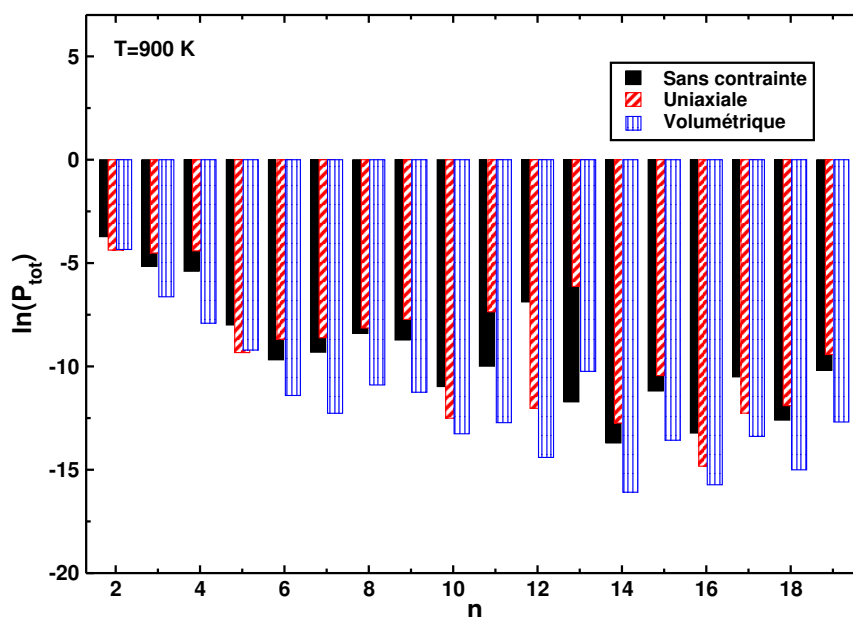


Figure 2.21 – Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes dans Ni à 900 K en fonction de la taille d'agrégat.

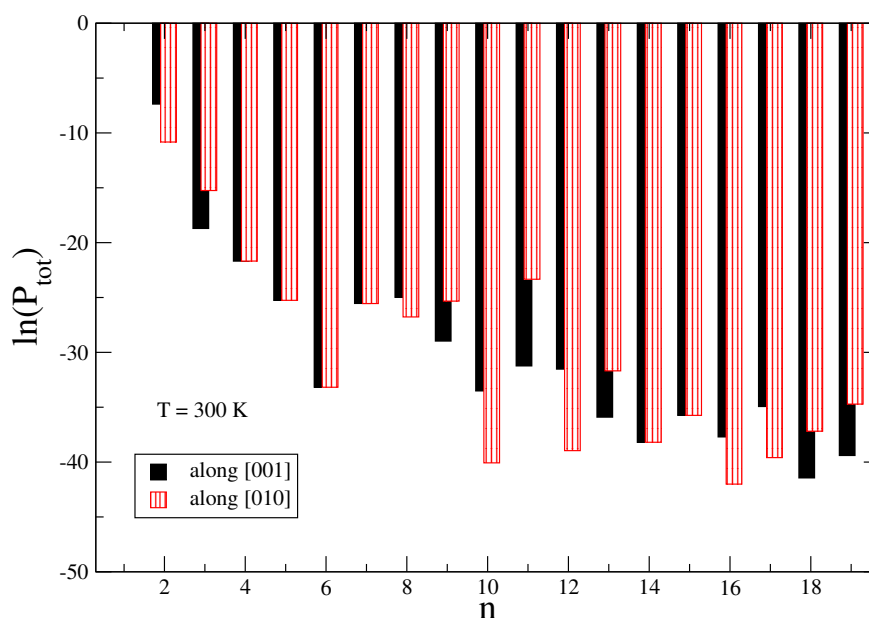


Figure 2.22 – Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes à 300 K en fonction de la taille des agrégats. Dans le cas où la contrainte uniaxiale est appliquée de 0.04 selon l'axe z, et selon l'axe y

la température de Debye θ_D du nickel (500 K environ). Pour des températures supérieures à θ_D , on doit recourir à des méthodes plus sophistiquées, telle que la met-dynamique, nécessaires pour donner un aperçu clair sur le comportement des agrégats de lacunes de Ni en fonction de la température. Cependant, la méta-dynamique semble faire valoir les résultats présentés ici, au moins dans le cas de la bilacune et ce jusqu'à la température de 900 K.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité des défauts de type lacunaire de taille allant de $n=1$ à 19 dans le nickel massif où les interactions Ni-Ni sont prises en compte à travers un potentiel EAM. Dans un premier temps, nous avons réalisé des calculs à 0 K portant sur la stabilité de ces défauts, ainsi que leur influence sur les propriétés mécaniques de la structure de nickel. Les résultats obtenus montrent que la stabilité de ces différents agrégats de lacunes augmente avec l'augmentation de leur taille et que les agrégats de lacunes s'agglomèrent préférentiellement dans des conformations tridimensionnelles. De plus, nos calculs montrent que la présence de ces défauts au sein de la matrice induit une diminution significative de la limite élastique par rapport à celle du système parfait. Ceci est due à la germination prématurée des défauts étendus au niveau des agrégats de lacunes introduits dans la structure. Dans un deuxième temps, et pour se rapprocher au mieux des conditions réelles d'usage de la structure, nous avons inclus dans notre étude les effets de contraintes mécaniques (de type uniaxiale et volumétrique) et de la température sur la stabilité des agrégats de lacunes. Nos résultats montrent qu'une tension uniaxiale a pour effet de renforcer la stabilité de ces différents agrégats. Cet effet est mis en relation avec l'augmentation des longueurs de liaison Ni-Ni avec la tension uniaxiale, et donc, la diminution de l'énergie de formation de l'agrégat de lacunes. Sous contrainte volumétrique, nous avons trouvé que les énergies de formation des agrégats de lacunes exhibaient une évolution assez singulière comparativement au cas d'une tension uniaxiale : elles augmentent durant les premières étapes de déformation pour amorcer ensuite une décroissance pour un certain taux de déformation. Ce taux seuil diminue avec l'augmentation de la taille des agrégats. Cet effet est dû à la compétition de deux paramètres physiques : d'une part l'augmentation des longueurs de liaisons Ni-Ni entraînant une diminution de l'énergie de formation et d'autre part une croissance de l'énergie de surface de la cavité conduisant à une augmentation de l'énergie de formation. Les profils de dissociation des agrégats, en tenant compte des effets conjoints de la température et des contraintes mécaniques, ont été aussi abordés dans ce travail. Nos résultats montrent que tous les agrégats sont stables et présentent des probabilités de dissociation inférieures à 50 % dans l'intervalle de températures de 300 K à 900 K.

Chapitre 3

Stabilité des complexes lacunes-oxygène dans le nickel. Étude statique moléculaire et *ab initio*

Ce chapitre est consacré à l'étude de la stabilité des complexes lacunes-oxygène et de la ségrégation de l'oxygène au niveau de la monolacune et de la bilacune dans le nickel massif. L'étude est réalisée avec deux approches théoriques : étude statique moléculaire où les interactions Ni-Ni, Ni-O et O-O sont décrites avec un potentiel d'interaction réactif (ReaxFF) et une étude *ab initio* effectuée dans l'approximation non locale. Ce chapitre se décompose principalement en deux parties.

Dans la première partie, nous allons rappeler brièvement quelques définitions relatives à la formulation du potentiel ReaxFF. A titre de validation du potentiel utilisé pour le système Ni-O, nous allons aussi présenter quelques résultats obtenus pour le nickel massif ainsi que pour la molécule d'oxygène. Dans la deuxième partie, nous exposerons et discuterons les résultats de nos calculs concernant les interactions de petits clusters de lacunes, de taille allant d'une monolacune à trois lacunes, avec un atome d'oxygène situé dans différents sites interstitiels proche de l'agrégat de lacunes considérés. Dans le but de voir le comportement de l'oxygène en solution dans la matrice de nickel comportant les agrégats de lacunes sus-cités, nous avons également considéré, la stabilité de plusieurs atomes d'oxygène à l'intérieur et dans le voisinage des cavités créées par ces agrégats de lacunes. Cette partie de l'étude a pour but de répondre à deux questions importantes : (a) l'oxygène en solution préfère-t-il être au voisinage des cavités ou en solution dans la matrice dans des positions interstitielles lointaines des cavités et quelle est la capacité de piégeage (ou ségrégation) des atomes d'oxygène dans la cavité créée par un agrégat de lacunes de taille donnée ? (b) Les résultats obtenus avec le potentiel ReaxFF sont-ils satisfaisants vis à vis des résultats *ab initio* et pouvons-nous

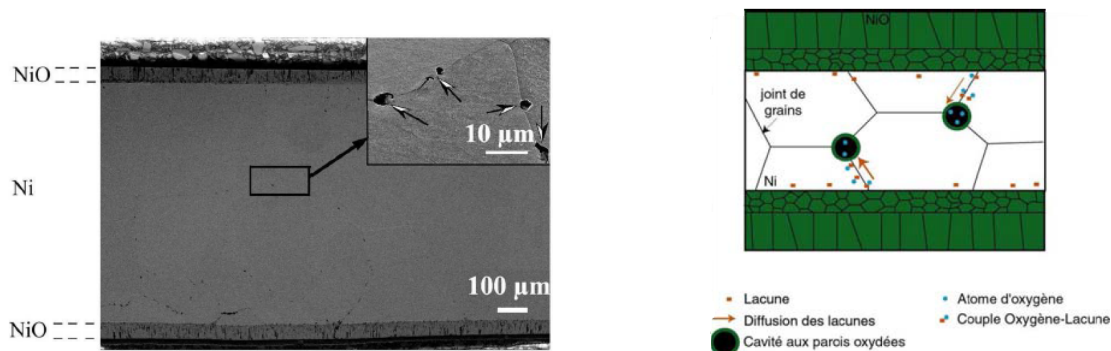


Figure 3.1 – A gauche, figure expérimentale montrant la formation de cavité dans un film de nickel soumis à un processus d'oxydation (d'après [5]). A droite, figure illustrative montrant le transport d'oxygène par les lacunes dans un film de nickel oxydé (d'après [5]).

l'employer pour des simulations à grandes échelles ? A titre d'exemple, l'étude du processus de ségrégation de lacunes et de l'oxygène au niveau des joints de grains à partir des méthodes quantiques sont actuellement très couteux en termes de ressources de calculs.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons les résultats préliminaires de type Monte-Carlo Cinétique concernant les profils de diffusion de la monolacune et de la bilacune, ainsi que la diffusion de l'oxygène dans la matrice parfaite.

3.1 État de l'art : corrélation entre interaction lacunes-oxygène et processus d'oxydation des alliages à base de nickel

La résistance des alliages à base de nickel au processus d'oxydation à haute température est contrôlée par la qualité protectrice des couches d'oxydes qui les recouvrent. Pour cela, une optimisation du matériau est recherchée, en agissant sur sa microstructure et sa chimie, mais aussi au travers d'opérations de préparation ou de traitement de surface, pour contrôler les propriétés des couches d'oxydes visées (adhérences, compacité, conductibilité...). Si la durée de vie, face à l'oxydation d'une structure donnée, est généralement associée au caractère protecteur des couches développées (caractère d'inoxidabilité par exemple), les modes de croissance des couches engendrent des modifications dans le substrat sous-jacent ; citons l'appauvrissement en éléments d'alliage qui peut conditionner le comportement mécanique ultérieur de la zone affectée, ou l'introduction des défauts conduisant à un endommagement prématuré de la structure.

Concernant ce dernier point, des études expérimentales [5,6] réalisées sur ce type d'alliage, ont mis en évidence un processus d'oxydation accéléré, dû à une saturation des cavités par les oxygènes en solution dans le métal. Comme nous l'avons signalé dans l'introduction générale, ce processus est le résultat d'un enchainement de phénomènes physiques qui s'opèrent au sein du métal. Ils peuvent se résumer essentiellement à un processus de formation de cavités induit par une condensation de lacunes (voir la partie droite de la figure 3.1) au niveau des joints de grains. Durant ce processus, les oxygènes en solution sont transportés et libérés au niveau de la cavité (voir la partie gauche de la figure 3.1). Une fois que ces cavités sont saturées en oxygènes, un processus d'oxydation depuis le cœur du métal (oxydation des parois internes de la cavité) est alors amorcé. Du point de vue expérimental, plusieurs données relatives à la diffusion de l'oxygène au sein du nickel massif sont disponibles dans la littérature. Ces valeurs, regroupées dans le tableau 3.1, montrent que les énergies d'activation, pour la diffusion de l'oxygène dans nickel, sont très dispersés. Selon la technique expérimentale employée, la pureté de l'échantillon et le domaine de température explorés, ces énergies varient entre 0.93 eV et 4.30 eV. Cette dispersion dans les résultats est reproduite dans la figure 3.2. Sur le plan théorique, nous pouvons citer les calculs *ab initio* de Kim et *al.* [101], Zou et *al.* [14] et Megchiche et *al.* [102]. Ces travaux aboutissent à des énergies de migration de l'oxygène dans le nickel pur (ne contenant ni lacunes ni éléments d'addition) de 1.12 eV, 0.90 eV, et 1.25 eV, respectivement. Cependant, la prise en compte des conditions expérimentales dans les simulations numériques, est primordiale pour toute comparaison fiable avec les mesures expérimentales. A titre d'exemple, l'effet de la température, à travers l'expansion du réseau sur le processus de migration de l'oxygène dans le nickel, est prise en compte dans les calculs de Megchiche et *al.* [8,102]. Il a montré que l'expansion du réseau influe considérablement sur les énergies de migration de l'oxygène. Comme nous l'avons déjà soulevé plus haut, la présence de lacunes, en réalité inévitables dans tout type de structure, sont suspectées de jouer un rôle dans la processus d'accélération de l'oxydation de nickel et ses alliages [5,6]. Dans ce contexte, une étude théorique de type *ab initio* a été effectuée sur le système Ni-O en présence des défauts de type lacunaires, tels les monolacunes [8,9]. A l'issue de cette étude, ils ont constaté une forte interaction entre la monolacune ou la bilacune avec un atome l'oxygène en solution dans la matrice. Ces auteurs ont alors émis une supposition que ce type d'interaction pourraient bien expliquer les constatations expérimentales sus-citées, et ceci à travers un mécanisme de diffusion de l'oxygène par paire (oxygène-lacunes). Récemment d'autres études de type *ab initio* [10–12] et de type dynamique moléculaire [14] ont trouvé aussi une forte interaction de l'oxygène avec la monolacune.

Cependant, une remarque importante émerge de cette synthèse bibliographique. Tous les

Auteurs (Méthode)	Energie d'activation(eV)	Températures(°C)	Référence
Alcock et <i>al.</i>	4.30	1050-1200	[103]
Llyod et <i>al.</i> (Electrochimique)	4.29	1000-1350	[?]
Barlow et <i>al.</i> (Oxydation interne)	3.32	800-1200	[104]
Goto et <i>al.</i> (Oxydation interne)	3.24	900-1300	[105]
Zholobov et <i>al.</i> (Desorption)	2.5	350-1000	[106]
Kerr (Electrochimique)	1.89	1000-1300	[107]
Park et <i>al.</i> (Electrochimique)			[108]
- Potentiometrique	1.70	850-1400	
- Potentiostatique	0.93	800-1000	

Tableau 3.1 – Énergies d'activation pour la diffusion d'oxygène dans Ni relevées dans la littérature.

calculs théoriques mettent en exergue une forte interaction entre l'oxygène et une monolacune et, par conséquent, la diffusion du complexe monolacune-oxygène nécessiterait une barrière énergétique plus grande, comparativement la migration de l'oxygène seul. Ceci aura donc pour effet la diminution du coefficient de diffusion de la paire monolacune-oxygène et le processus d'oxydation doit donc ralentir au lieu de s'accélérer comme le prédisent les études expérimentales [5, 6]. Pour apporter d'autres éléments de réponse à cette contradiction apparente entre les résultats théoriques et expérimentaux, d'autres pistes d'études doivent être explorés. Dans cette optique, nous proposons, d'une part, de compléter les travaux concernant les interactions bilacune-oxygène [8, 9] et d'étendre ces travaux au cas de l'agrégat de trois lacunes, et d'autre part, de voir l'effet des ces agrégats de lacunes sur le nombre d'oxygène qui peuvent être dissous dans le substrat. Ceci passera bien sûr par une étude de stabilité des complexes lacunes-multioxygènes.

3.2 Étude statique moléculaire

3.2.1 Champ de force Réactif Force Field (ReaxFF)

Le champ de force "Réactif Force Field", appelé ReaxFF, est un potentiel empirique mis au point par Van duin [109] et ses collaborateurs à l'institut de technologie de Californie ;

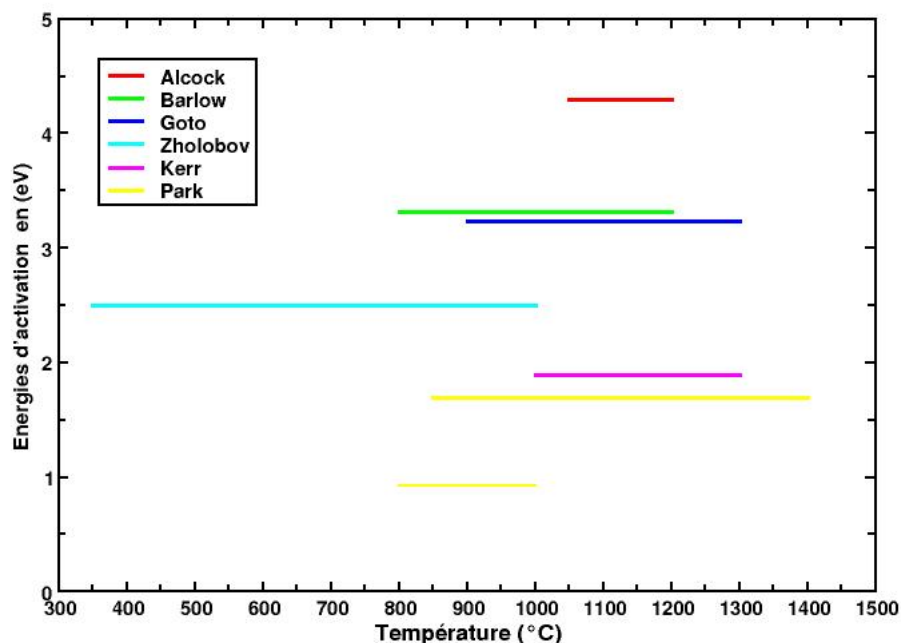


Figure 3.2 – Figure illustrant la dispersion des énergies d’activation pour la diffusion d’oxygène dans le nickel rencontrées dans la littérature. La référence bibliographique relative à chaque mesure est indiquée dans le tableau 3.1.

il se positionne actuellement comme une approximation intermédiaire entre les méthodes quantiques et les champs de forces non réactifs (approches semi-empiriques) (voir figure 3.3).

De nombreuses études en dynamique moléculaire ont été effectuées avec ce potentiel ReaxFF pour étudier une large variété de composés. Les premières applications ont été effectuées sur les hydrocarbures [109], le système Si/SiO₂ en phase condensée [110], les métaux et les oxydes de métaux [111] et la catalyse des hydrocarbures sur la surface de nickel [112]. Des études très récentes ont été menées par une approche de dynamique moléculaire utilisant le potentiel ReaxFF pour l’étude de processus de corrosion du nickel [88, 113] et du fer [114] en milieu aqueux. Concernant les interactions du nickel avec un atome d’oxygène, très peu d’études numériques existent dans la littérature ; nous n’avons trouvé qu’un seul travail effectuée par Zou [14] pour l’étude de système nickel-oxygène en volume et en présences de lacunes.

Ce potentiel est basé sur une relation générale ordre de liaison/distance de liaison [115–117]. Le potentiel ReaxFF permet la formation et la dissociation (rupture) des liaisons pour les grands systèmes atomiques ou moléculaires durant la simulation. L’énergie totale du

système s'écrit comme la somme de deux contributions : les interactions entre atomes liés correspondant aux termes de valences (liaisons, angles et de torsion, ect.), et les interactions entre atomes non liés ou bien non-covalentes, telles que les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques. L'énergie totale du système est donnée par cette équation :

$$E_{ReaxFF}(r_{ij}, r_{ijk}, r_{ijkl}, q_j, BO_{ij}) = E_{bond} + E_{over} + E_{val} + E_{tors} + E_{vdWaals} + E_{coulomb}, \quad (3.1)$$

où E_{bond} est l'énergie de liaison, E_{val} l'énergie d'angle de valence, E_{tors} l'énergie de torsion et E_{over} l'énergie de coordination. Les deux derniers termes, figurant dans l'équation 3.1, font référence à l'énergie de van der Waals et à l'énergie de Coulomb, respectivement. Les variables r_{ij} , r_{ijk} et r_{ijkl} sont respectivement les positions relatives entre paires, triplets et quadruplets d'atomes ; q_j est la charge de l'atome j et BO_{ij} représente l'ordre de liaison entre la paire d'atomes i et j . Les ordres de liaison BO_{ij} permettent de décrire tous les termes de valence. Ces ordres de liaison sont calculés à chaque itération de la dynamique à partir des distances interatomiques r_{ij} pour chaque paire d'atomes. Ceci permet au potentiel Reaxff de définir et de gérer les changements de connectivités au cours de la simulation. L'ordre de liaison BO_{ij} est donné par l'équation suivante :

$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} = \exp \left[P_{bo1} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\sigma}} \right)^{P_{bo2}} \right] + \exp \left[P_{bo3} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi}} \right)^{P_{bo4}} \right] + \exp \left[P_{bo5} \cdot \left(\frac{r_{ij}}{r_o^{\pi\pi}} \right)^{P_{bo6}} \right]. \quad (3.2)$$

Cette équation dépend de trois liaisons σ , π et de la double liaison $\pi\pi$. Les trois paramètres $P_{bo1} - P_{bo2}$, $P_{bo3} - P_{bo4}$ et $P_{bo5} - P_{bo6}$, sont respectivement les ordres de liaison de σ , π et double liaison $\pi\pi$.

A chaque terme énergétique de l'équation 3.1, correspond une fonction analytique calibrée sur des données expérimentales et sur des données théoriques, calculées par des méthodes quantiques. Par exemple, l'énergie de liaison E_{bond} est calculée à partir de la fonction suivante :

$$E_{bond} = -D_e^{\sigma} \cdot BO_{ij}^{\sigma} \cdot \exp \left[P_{be1} \left(1 - (BO_{ij}^{\sigma})^{P_{be2}} \right) \right] - D_e^{\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi} - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}, \quad (3.3)$$

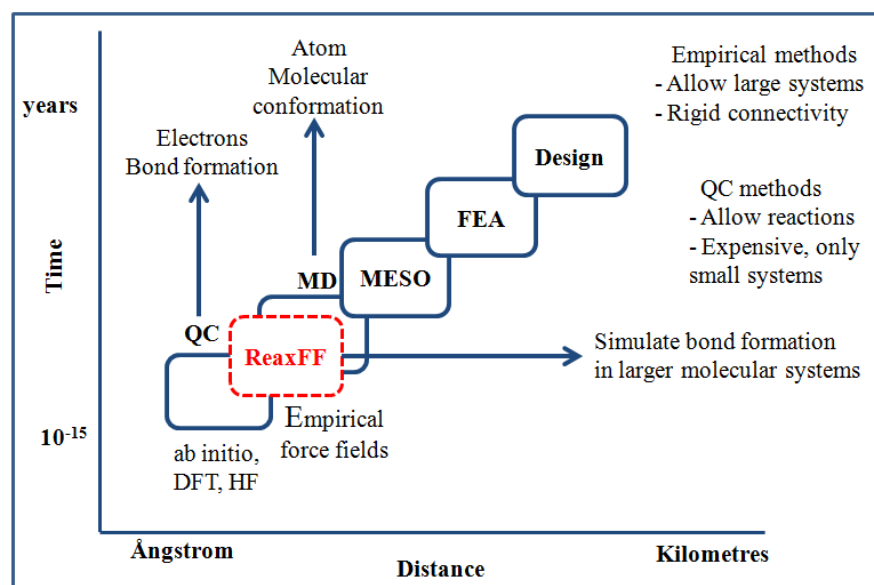


Figure 3.3 – Position du potentiel ReaxFF dans les modèles de chimie moléculaire (D’après [118]).

où les deux termes D_e^σ et P_{be1} sont des paramètres calibrés pour différentes liaisons. Les énergies des atomes non liés, telles que les interactions de Van der Waals, sont décrites par une fonction qui tient compte des répulsions à faible distance et des attractions à grandes distances. Ces interactions, non liantes, sont calculées pour chaque paire d’atomes, indépendamment de leur connectivité.

3.2.2 Validation du potentiel ReaxFF

Afin d’étudier le comportement de l’oxygène en solution dans la matrice parfaite ou défectueuse du nickel, nous devons avoir un potentiel d’interaction pour le système nickel-oxygène en mesure de reproduire assez fidèlement toutes les types de liaisons tel que la liaison métallique Ni-Ni, ionique Ni-O et cationique (O-O). Nous avons donc utilisé le potentiel réactif de Zou et *al.* [14], récemment actualisé pour une description optimale du système Ni-O en volume et en présence de lacunes. Pour valider son utilisation, nous avons effectué une série de tests pour reproduire les différentes propriétés physiques du nickel à l’état massif (Paramètre de maille d’équilibre et énergie de cohésion).

3.2.2.1 Paramètre de maille du nickel massif

Comme premier test de validation du potentiel ReaxFF, nous avons calculé l’énergie totale du système par atome en fonction du paramètre de maille, pour la structure CFC de nickel massif. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.4. Le minimum d’énergie est

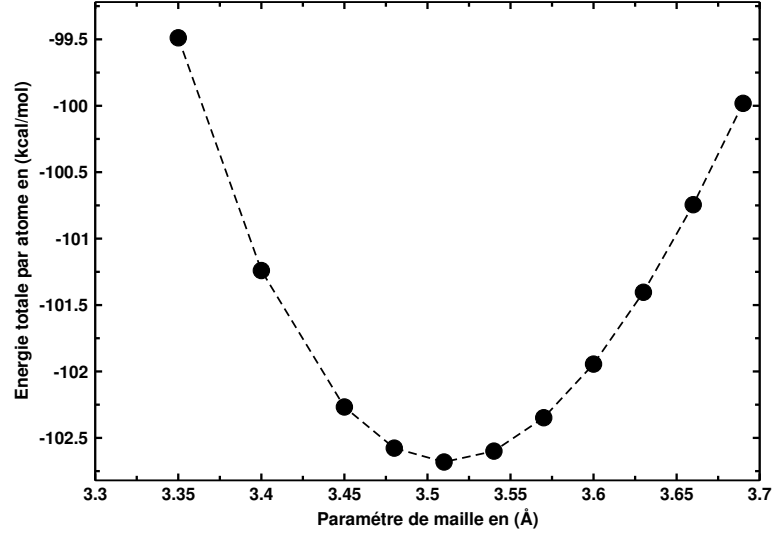


Figure 3.4 – Énergie totale par atome en (Kcal/mol) en fonction du paramètre de maille en (Å) obtenue avec le potentiel ReaxFF.

atteint pour un paramètre de maille égal à 3.51 Å, en bon accord avec la valeur expérimentale de 3.52 Å [84] et avec les valeurs théoriques issues des calculs *ab initio* qui sont de 3.53 Å [113] et 3.52 Å [20].

3.2.2.2 Énergie de cohésion

L'énergie de cohésion d'un cristal est définie comme l'énergie qu'il faut fournir au cristal pour le dissocier en atomes neutres, situés à l'infini les uns des autres. Cette énergie est donnée par cette équation :

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}}{N} - E^{Ni} \quad (3.4)$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système contenant N atomes de nickel et E^{Ni} l'énergie d'un atome Ni isolé. On obtient alors une énergie de cohésion pour la phase cubique à faces centrées de 4.45 eV. Nous trouvons un accord satisfaisant comparativement à la valeur de 4.82 eV, obtenue par des calculs de type *ab initio* effectués par Megchiche [8], ainsi qu'avec la valeur expérimentale de 4.44 eV [84].

3.2.2.3 Longueur de liaison et énergie de dissociation de la molécule d'oxygène

Pour calculer la longueur de liaison à l'équilibre de la molécule d'oxygène, nous avons effectué des calculs sur des systèmes contenant deux atomes d'oxygène situés à différentes distances les uns des autres. L'évolution des énergies totales de ces systèmes en fonction de ces distances

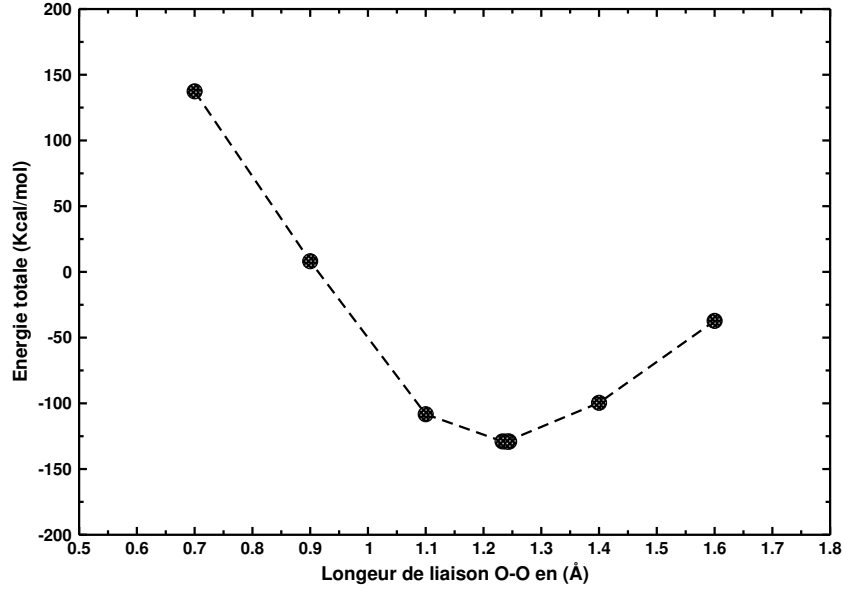


Figure 3.5 – Variation de l'énergie totale de la molécule d'oxygène en fonction de la longueur de liaison O-O.

est représentée dans la figure 3.5. A partir de cette figure, nous constatons que le minimum d'énergie totale du système est atteint pour une longueur de liaison O-O de 1.26 Å. Ce résultat est en bon accord avec la valeur expérimentale de 1.21 Å [119] et la valeur de 1.23 Å obtenue avec des calculs DFT-PAW par Li et *al.* [120]. L'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène est obtenue à partir de cette équation :

$$\varepsilon_{diss}(O_2) = 2\varepsilon(O) - \varepsilon(O_2),$$

où $\varepsilon(O)$ et $\varepsilon(O_2)$ définissent les énergies totales de l'oxygène à l'état atomique et moléculaire, respectivement. Nous obtenons une valeur de 5.40 eV, en bon accord avec la valeur expérimentale de 5.1 eV obtenue par Hubert et *al.* [119]. Cependant, l'accord est moins bon avec les résultats DFT effectués dans l'approximation non locale GGA (6.15 eV et 6.27 eV) obtenus par Megchiche [8] et Li et *al.* [120], respectivement.

3.2.2.4 Stabilité de l'oxygène dans les sites interstitiels dans le nickel massif

Un autre test de validation du potentiel ReaxFF est l'étude de la stabilité de l'oxygène dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans le nickel à l'état massif. Les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques sont schématisés sur la figure 3.6. Les énergies totales E_{tot}^{sys} , obtenues pour les systèmes où l'oxygène est inséré dans les deux sites interstitiels, les écarts énergétiques par rapport au site le plus stable ΔE , et les distances de liaison nickel-oxygène d_{Ni-O} , sont reportés dans le tableau 3.2. Comme nous pouvons le remarquer sur ce

Site considéré	E_{tot}^{sys}	ΔE (eV)	d_{Ni-O} (Å)	Autres calculs théoriques	
				ΔE	d_{Ni-O}
Octaédrique	-1143.668	0	1.89	-	1.90 [102]
Tétraédrique	-1143.439	0.23	1.80	0.17 [102], 0.29 [10], 0.38 [13]	1.79 [102]

Tableau 3.2 – Stabilité relative et distance de liaison d_{Ni-O} de l’oxygène dans les sites interstitiels octaédrique et tétraédrique.

tableau, le potentiel ReaxFF prédit bien l’ordre de stabilité de l’oxygène dans les sites interstitiels. En effet, le site préférentiel pour l’insertion de l’oxygène est le site octaédrique suivi du site tétraédrique ; l’écart énergétique entre les deux sites est de 0.23 eV en bon accord avec les valeurs *ab initio* de 0.17 eV de Megchiche et *al.* [102] , 0.29 eV de Nam et *al.* [10] et avec la valeur de 0.38 eV issue des calculs de type dynamique moléculaire de Garruchet et *al.* [13]. Les distances de liaison d_{Ni-O} de l’oxygène avec les atomes de nickel proches voisins dans les sites octaédrique et tétraédrique montrent aussi un très bon accord avec les valeurs *ab initio* (voir tableau 3.2).

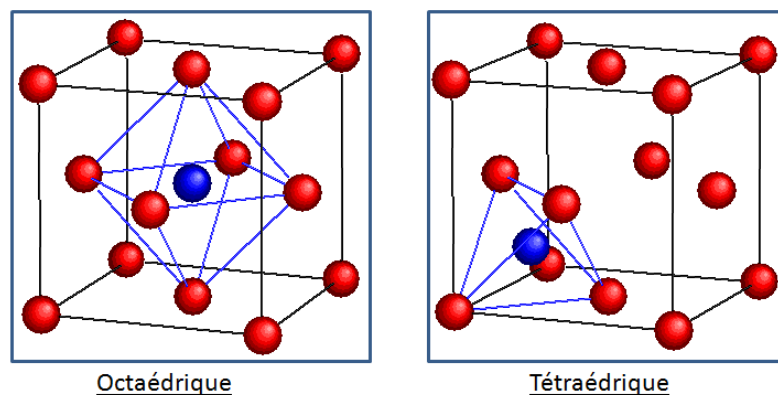


Figure 3.6 – Insertion de l’oxygène dans des positions interstitielles octaédrique et tétraédrique.

A partir de ces tests concernant l’étude de nickel à l’état massif et en présence de l’oxygène en solution dans Ni, nous avons constaté que le potentiel ReaxFF produit des résultats satisfaisants en comparaison avec l’expérience et avec d’autres résultats théoriques. Ceci motive, donc, notre choix de ce potentiel pour l’étude des complexes lacunes-oxygène.

3.2.3 Étude de la stabilité des complexes lacunes-oxygène

3.2.3.1 Procédure de calculs pour l'étude de la stabilité des complexes lacunes-oxygène

Dans ce qui suit, nous présentons les équations ainsi que les définitions relatives aux paramètres des systèmes intervenant dans les calculs des différentes énergies étudiées dans ce chapitre.

3.2.3.1.1 Stabilité des agrégats de lacunes V_m ($m=1$ à 3) : Chaque agrégat de lacunes de taille m peut se présenter dans différentes conformations géométriques. L'étude de leur stabilité relative passera nécessairement par le calcul des énergies de formation $\varepsilon_{V_m}^f$ et de liaison $\varepsilon_{V_m}^b$ par monolacune dans chaque conformation. Ces deux énergies sont respectivement calculées à partir des équations suivantes :

$$\varepsilon_{V_m}^f = \frac{1}{m} \left[E_{tot}^{(N-m) \times Ni} - \frac{N-m}{N} E_{tot}^{N \times Ni} \right], \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_{V_m}^b = \varepsilon_{V_m}^f - \varepsilon_{V_1}^f, \quad (3.6)$$

où $E_{tot}^{N \times Ni}$ et $E_{tot}^{(N-m) \times Ni}$ sont les énergies totales des supercellules contenant N et $(N-m)$ atomes de nickel, respectivement. $\varepsilon_{V_1}^f$ est l'énergie de formation d'une monolacune. Pour chaque taille d'agrégat, on a considéré trois conformations distinctes, comme le montre la figure 3.7.

3.2.3.1.2 Stabilité des complexes $V_m O_1$: Afin de déterminer les énergies d'interaction entre un atome d'oxygène et un agrégat de lacunes, nous avons besoin de calculer les énergies d'insertion de l'atome d'oxygène dans des sites interstitiels octaédrique et tétraédrique $\varepsilon_{Ins-int}^o$ (les deux sites sont représentés sur la figure 3.6). Ces énergies sont obtenues à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_{Ins-int}^o = E_{tot}^{(N \times Ni) + O} - \left[E_{tot}^{N \times Ni} + \frac{1}{2} E_{tot}^{O_2} \right]. \quad (3.7)$$

Le terme $E_{tot}^{(N \times Ni) + O}$ représente l'énergie totale de la supercellule contenant N atomes de nickel et un atome d'oxygène situé dans des positions interstitielles (octaédrique et tétraédrique). Le terme $E_{tot}^{O_2}$ représente l'énergie totale d'une supercellule contenant une molécule d'oxygène isolée.

L'énergie d'interaction $\varepsilon_{V_m-O}^b$ d'un atome d'oxygène (O) avec un agrégat de lacunes (V_m), de dimension m allant de 1 à 3 est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon_{V_m-O}^b = E_{tot}^{N \times Ni+O} + E_{tot}^{(N-m) \times Ni} - E_{tot}^{(N-m) \times Ni+O} - E_{tot}^{N \times Ni}. \quad (3.8)$$

En d'autres termes, cette énergie $\varepsilon_{V_m-O}^b$ reflète le gain ou la perte d'énergie dans les processus de l'insertion de l'oxygène atomique dans les sites interstitiels d'une structure parfaite ($\varepsilon_{Ins-int}^o$), et ($\varepsilon_{Ins-V_m}^o$) celle contenant un agrégat de lacunes de dimension m . En effet, l'équation 3.8 peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{V_m-O}^b = \underbrace{\left[E_{tot}^{(N-m) \times Ni+O} - E_{tot}^{(N-m) \times Ni} \right]}_{\varepsilon_{Ins-V_m}^o} - \underbrace{\left[E^{N \times Ni+O} - E^{N \times Ni} \right]}_{\varepsilon_{Ins-int}^o}. \quad (3.9)$$

Les termes $E_{tot}^{(N-m) \times Ni+O}$ et $E_{tot}^{(N-m) \times Ni}$ sont les énergies totales des supercellules contenant un agrégat de lacunes de taille m , avec et sans oxygène, respectivement. Le terme $E_{tot}^{N \times Ni+O}$ représente l'énergie totale du système en présence de l'oxygène dans une position interstitielle octaédrique.

3.2.3.1.3 Stabilité des complexes $V_m O_n$ La stabilité des complexes $V_m O_n$ a été étudiée par le calcul de l'énergie de liaison moyenne $\langle \varepsilon_{V_m-O}^b \rangle$ de l'atome d'oxygène avec l'agrégat de lacunes V_m . Cette énergie traduit, en fait, la capacité de piégeage d'atomes d'oxygène par l'agrégat considéré. Nous l'appellerons, dans ce qui suit, ε_{trap} . Elle est définie comme suit :

$$\varepsilon_{trap} = \langle \varepsilon_{V_m-O}^b \rangle = \frac{1}{n} \left[E^{(N-m)Ni+nO} - E^{(N-m)Ni} \right] - \left[(E^{N \times Ni+O} - E^{N \times Ni}) \right], \quad (3.10)$$

où tous les termes d'énergies ont été définis dans les équations précédentes, mais cette fois-ci, avec n atomes d'oxygène qui sont insérés à l'intérieur de la cavité. Le système contenant la cavité est relaxé en utilisant la méthode des gradients conjugués. Après la relaxation du système, nous avons inséré des atomes oxygène dans des sites de type octaédrique (Oct) ou tétraédrique (Tet) à l'intérieur ou au voisinage immédiat de la cavité. Dans la figure 3.7, nous représentons les cavités créées par ces agrégats de lacunes V_m , de dimension m allant de 1 à 3 lacunes. Pour simuler le processus de piégeage, les oxygènes sont insérés aléatoirement

dans des sites Oct₁, Oct₂, Tet₁ et Tet₂ comme indiqués sur la figure 3.9. Une fois l'atome oxygène créé dans la cavité, on procède une nouvelle fois à une relaxation du système, formé cette fois-ci de l'oxygène et de la cavité.

Enfin, suivant notre convention, les signes négatif et positif dans les différents termes énergétiques indiquent respectivement un gain ou une perte d'énergie dans les processus réactionnels.

3.2.4 Résultats et discussions

3.2.4.1 Stabilité des agrégats de lacunes V_m

Les calculs sont effectués avec des supercellules de dimension allant de 256 à 32000 atomes. Pour chaque agrégat de lacunes de taille $m = 1 - 3$ lacunes, nous avons considéré trois conformations différentes (voir figure 3.7). Afin de tester leurs stabilité relative, nous avons effectué une série de calculs pour chaque agrégat dans différentes formes géométriques. Les énergies de formation $\varepsilon_{V_m}^f$ et de liaison $\varepsilon_{V_m}^b$ par monolacune, ainsi que le nombre des liaisons Ni-Ni impliquées dans le processus de création de l'agrégat de lacunes, sont reportés dans le tableau 3.3. Les résultats obtenus montrent que les conformations les plus stables sont celles qui présentent un nombre de liaison de type 1nn inférieur. En d'autres termes, pour chaque taille d'agrégat de lacunes, les conformations les moins coûteuses en énergie, sont celles qui demanderaient un minimum de brisure de liaisons Ni-Ni. A titre d'exemple, la formation A d'une bilacune nécessite seulement la rupture de 23 liaisons Ni-Ni, tandis que la conformation B nécessite un nombre de 24 liaisons Ni-Ni à rompre.

Dans la figure 3.8, nous montrons l'évolution des énergies de formation par monolacune en fonction de la taille de l'agrégat de lacunes. On remarque que les énergies de formation obtenues pour les différentes tailles d'agrégat, ont une évolution similaire. Elles sont continuellement décroissantes et positives, ce qui montre que ces agrégats sont stables par rapport à des monolacunes isolées puisque la courbe décrivant évolution de l'énergie de formation en fonction de la taille d'agrégat reste au dessous de la droite horizontale passant par un point correspond à la formation d'une monolacune et que leurs énergies de liaison sont négatives comme le montre la tableau 3.3. Le tableau 3.3, montre également que les énergies de formation et de liaison par monolacune ne varient pratiquement pas lorsque la taille de la boîte de simulation passe de 256 à 32000 atomes. L'énergie de formation d'une monolacune est de 1.92 eV. Nous n'avons pas pu reproduire les valeurs publiées par Zou et *al.* [14], où ils rapportent une valeur de 1.95 eV pour une supercellule de $2 \times 2 \times 2$, et une valeur de 1.68 eV pour une supercellule de plus grande taille.

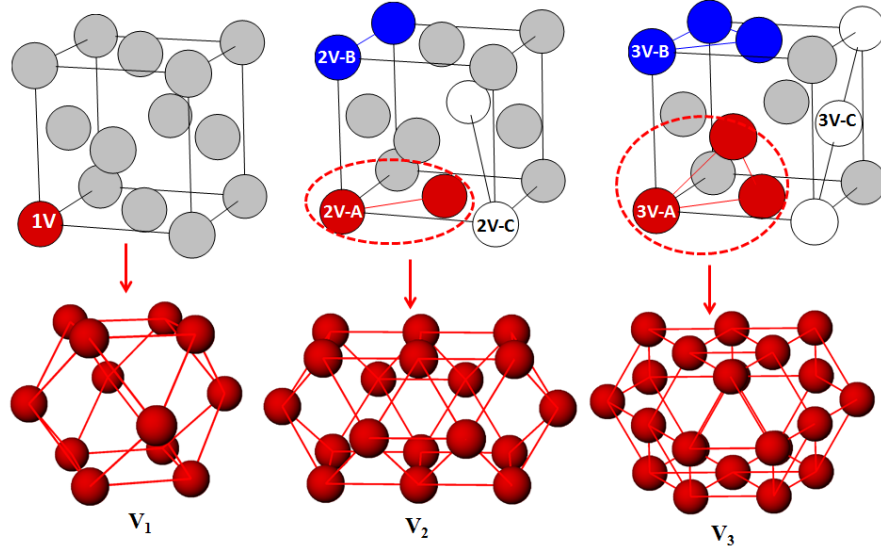


Figure 3.7 – Représentation schématique des trois conformations considérées pour les agrégats de lacunes de taille allant de 1 à 3 lacunes. Les formes géométriques des cavités créées par les conformations les plus stables, sont présentées en rouge.

V_m	Conformation	Nombre de liaison	$\varepsilon_{V_m}^f$		$\varepsilon_{V_m}^b$		Autres travaux $\varepsilon_{V_m}^f$
			256	32000	256	32000	
V_1	-	-	1.92	1.92			1.66 [20] ^a , 1.58 [62] ^b 1.4 [70] ^d , 1.60 [121] ^d 1.80 [69] ^d
V_2	A	1_{1nn}	1.77	1.77	-0.15	-0.15	1.50 [18] ^c , 1.49 [63] ^b 1.62 [21] ^a , 1.55 [68] ^d
	B	1_{2nn}	1.91	1.91	-0.014	-0.014	
	C	1_{3nn}	1.92	1.92	-0.001	-0.001	
V_3	A	3_{1nn}	1.62	1.62	-0.30	-0.30	
	B	$2_{1nn} + 1_{2nn}$	1.71	1.71	-0.21	-0.21	
	C	$2_{1nn} + 1_{4nn}$	1.72	1.72	-0.20	-0.20	

- ^a Calcul DFT-GGA
- ^b Calcul statique et dynamique moléculaire
- ^c Calculs semi-empiriques
- ^d Résultats expérimentaux

Tableau 3.3 – Énergies de formation $\varepsilon_{V_m}^f$ et de liaison $\varepsilon_{V_m}^b$ par monolacune (en eV) de chaque agrégat de taille V_m obtenues avec les deux supercellules contenant 256 et 32000 atomes. X_{pnn} représente le nombre de liaisons (X) et le type de voisin (p) entre les monolacunes formant les agrégats. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.

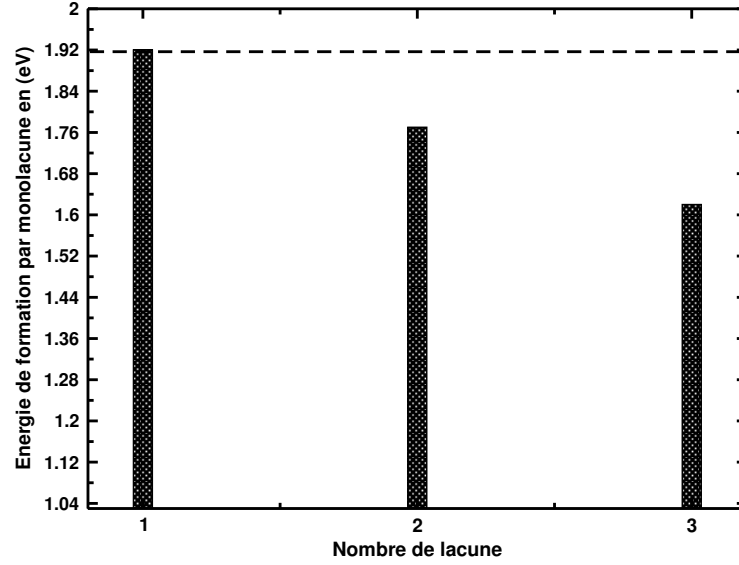


Figure 3.8 – Variation de l'énergie de formation par monolacune en fonction de la taille de l'agrégat de lacunes pour des conformations les plus stables.

3.2.4.2 Interactions entre l'oxygène et les agrégats de lacunes V_m ($m=1$ à 3)

3.2.4.2.1 Le complexe V_1O_1

Dans un premier temps, nous avons déterminé la stabilité de l'oxygène dans les sites interstitiels (octaédrique et tétraédrique). Les énergies obtenues pour la mise en solution de l'oxygène dans des positions interstitielles $\varepsilon_{Ins-int}^o$ (équation 3.7) sont en bon accord avec les résultats de calculs *ab initio* [11, 102] et avec les calculs de type dynamique moléculaire [13, 14] qui prédisent que le site le plus favorable est le site octaédrique. Nous avons obtenu une différence d'énergie de solubilité de l'oxygène entre ces deux sites interstitiels de $\Delta E_{Oct-Tet} = 0.23$ eV, en bon accord avec les valeurs 0.17 eV et 0.29 eV obtenues par les calculs *ab initio* de Megchiche et *al.* [102] et Nam et *al.* [10], respectivement.

En présence d'une monolacune, nous avons pris en compte cinq sites d'insertion (voir figure 3.9-a) où l'oxygène est situé :

1. dans un site octaédrique le plus proche de la lacune Oct_1 ,
2. dans un site tétraédrique le plus proche de la lacune Tet_1 ,
3. dans un site de substitution Sub,
4. dans un site octaédrique deuxième voisin de la lacune Oct_2 ,
5. dans un site tétraédrique deuxième voisin de la lacune Tet_2 ,

Dans les trois premières configurations, les sites d'insertion de l'oxygène se situent dans la cavité créée par la monolacune, tandis que, dans les deux dernières configurations, les sites d'insertion se situent en dehors de celle-ci. Dans la figure 3.10 -a, nous représentons les différentes positions de l'oxygène avant et après l'optimisation de la structure. Les énergies d'interaction de l'oxygène avec la monolacune ($\varepsilon_{V_1-O}^b$) dans les différents sites d'insertion avant et après la relaxation du système, sont indiquées dans le tableau 3.4. Les résultats obtenus après la relaxation de la structure montrent qu'en présence d'une monolacune, la position la plus stable pour l'oxygène à l'intérieur de la cavité correspond à un état où l'oxygène est lié principalement à trois atomes de nickel (voir figure 3.10 -a). En effet, l'examen de la structure après relaxation indique que, dans tous les cas de figures (voir figure 3.10 -a), l'atome d'oxygène tend à se rapprocher de sa position initiale interstitielle (Oct₁ et Tet₁) ou de sa position de substitution (Sub) vers la monolacune. Le taux de relaxation δd correspondant aux sites Oct₁ et Tet₁ sont respectivement de l'ordre 21% et 8% du paramètre de maille. Pour les trois premiers sites sus-cités (Oct₁, Tet₁ et Sub), nous obtenons, après relaxation, un gain de stabilité de 1.82 eV (voir tableau 3.4) comparativement au site interstitiel octaédrique loin de la cavité. Cette forte interaction entre la monolacune et l'oxygène est en accord avec les récents calculs *ab initio* qui prédisent une énergie de liaison lacune-oxygène entre 1.0 eV et 1.26 eV [8, 11, 12]. En dehors de la cavité, pour les deux autres sites interstitiels (Oct₂ et Tet₂) situés au voisinage de celle-ci, nous constatons, là aussi, un gain de stabilité de 0.19 eV pour le site Oct₂, en bon accord avec la valeur 0.21 eV obtenue par Megchiche et *al.* [8, 9]. Cependant, le site Tet₂ est instable. Ces résultats indiquent que l'oxygène est plus stable à l'intérieur de la cavité créée par la monolacune, plutôt que dans les sites interstitiels de la structure parfaite. En plus, nous constatons que l'oxygène, après la relaxation, ne reste pas sur le site de substitution où il est inséré. Cela est en accord avec les règles de Goldschmidt sur la substitution, étant donné que le rayon de l'ion d'oxygène est beaucoup plus petit que le rayon de nickel. Cependant, Garruchet et *al.* [13], en utilisant un potentiel à charges variables (EAM-CTIP) [59, 60], ont abouti à un résultat où l'oxygène est plutôt stable dans le site de substitution. Ce désaccord entre nos résultats et ceux de Garruchet [13] est dû au fait que leur potentiel a été optimisé principalement pour l'oxyde de nickel NiO; situation assez différente si on veut étudier le comportement de l'oxygène en solution dans le nickel. Notons au passage, qu'une implémentation de ce potentiel dans le code LAMMPS a été réalisée par Dr Zenia Hand de l'université Abderrahmane Mira de Béjaia. Pour adapter le potentiel EAM-CTIP à l'étude du comportement de l'oxygène en solution dans le nickel, nous avons procédé à un nouveau calibrage des paramètres initiaux indiqués par Zhou et *al.* [59, 60] concernant les distances d'équilibre O-O, Ni-O. Avec ces nouveaux paramètres, nous constatons que cette fois-ci, l'oxygène n'est plus stable dans le site de substitution, mais plutôt dans un site décalé de la monolacune.

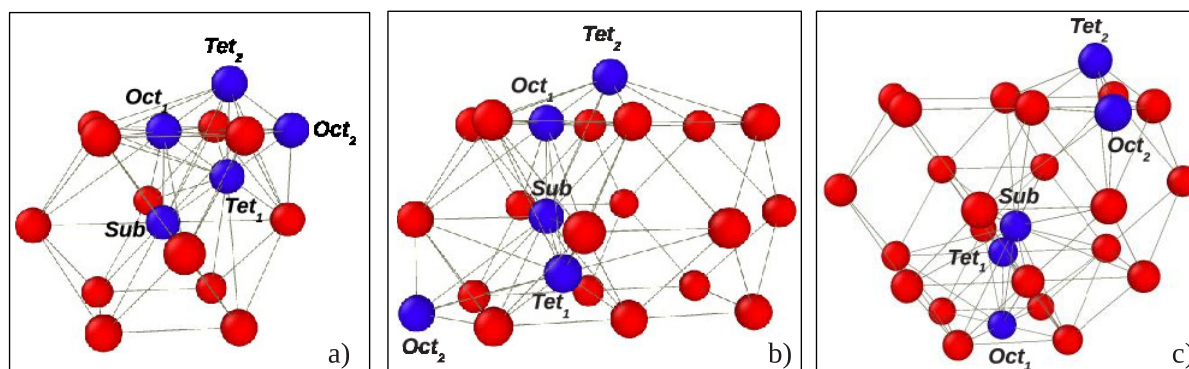


Figure 3.9 – Représentation schématisée des différentes positions de l'oxygène (en couleur bleu) dans des sites interstitiels et dans un site de substitution à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité formée par un agrégat de lacunes V_1 (a) V_2 (b) V_3 (c). Les atomes de nickel formant les cavités sont colorés en rouge.

3.2.4.2.2 Les complexes V_2O_1 et V_3O_1

Pour l'étude des complexes V_2O_1 et V_3O_1 , nous avons pris en compte, comme dans le cas du complexe V_1O_1 , les sites interstitiels se situant à l'intérieur (sites Oct₁, Tet₁ et Sub) et juste à l'extérieur (sites Oct₂, Tet₂) des cavités V_2 et V_3 (voir figure 3.9-b et 3.9-c), respectivement. Les énergies de liaison obtenues sont reportées dans le tableau 3.4. On remarque, là aussi, que les positions stables de l'oxygène à l'intérieur des cavités formées par les agrégats V_2 et V_3 , correspondent principalement aux états triplement liés de type cfc (voir figure 3.10-b et 3.10-c) respectivement. Pour le complexe V_2O_1 et pour les sites interstitiels qui se situent à l'intérieur de la cavité, nous obtenons une énergie de liaison $\varepsilon_{V_2-O}^b$ de 1.9 eV. Si nous comparons cette valeur avec celle obtenue pour le complexe V_1O_1 (1.82 eV voir tableau 3.4), on constate que l'association supplémentaire d'une monolacune, pour former le complexe V_2O_1 , conduit à un gain d'énergie de 0.1 eV. Nous pouvons donc raisonnablement penser que la présence d'oxygène au sein de la matrice favorise la formation de la bilacune V_2 . Pour les sites Oct₂ et Tet₂, les énergies de liaison correspondantes sont de 0.2 eV équivalente à celle obtenue pour le site Oct₂ du complexe V_1O_1 . Nous notons que le site Tet₂ est maintenant stable, contrairement au cas du complexe V_1O_1 .

Pour le complexe V_3O_1 nous avons constaté le même comportement de l'oxygène au sein de la cavité V_3 . En effet, quelque soit la position initiale de l'oxygène à l'intérieur de la cavité, la relaxation de la structure indique que l'atome d'oxygène a tendance aussi à se stabiliser préférentiellement dans des sites de type cfc au niveau des parois internes de la cavité formée par trois atomes de nickel voir figure (3.10 -c). Pour ces sites, le gain d'énergie calculé est de 2.1 eV comparativement aux sites interstitiels octaédriques loin de la cavité. Si nous

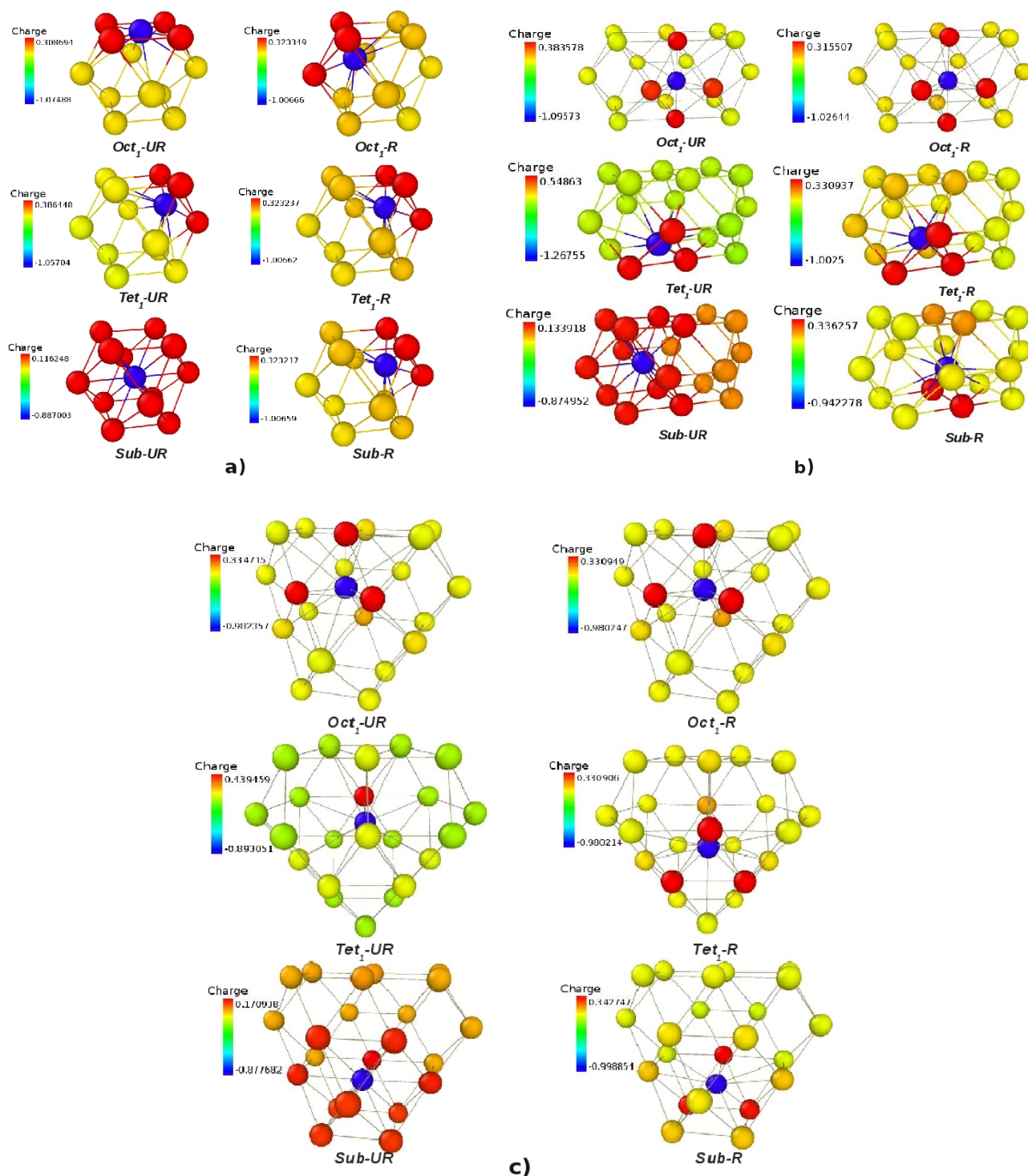


Figure 3.10 – Les positions non relaxées (UR) et relaxées (R) des oxygènes (en bleu) dans les cavités V₁ (a), V₂ (b) et V₃ (c). Les atomes de nickel formant les différentes cavités sont colorés selon leurs charges.

V_m	Site	$\varepsilon_{V_m-O}^b$		
		Non relaxé	Relaxé	Autre travaux
V_1	Oct ₁	0.24	-1.82	-1.0 [8] ^a , -1.26 [11] ^a , -1.20 [12] ^a , -1.12 [14] ^b , -0.98 [122] ^c
	Tet ₁	2.46	-1.82	
	Sub	-0.42	-1.82	
	Oct ₂	1.21	-0.19	-0.22 [8] ^a
	Tet ₂	3.09	0.04	
V_2	Oct ₁	-0.94	-1.90	-1.61 [9] ^a
	Tet ₁	2.38	-1.93	
	Sub	-0.47	-1.41	
	Oct ₂	1.21	-0.18	
	Tet ₂	4.28	-0.19	
V_3	Oct ₁	1.97	-2.09	
	Tet ₁	1.22	-2.09	
	Sub	-0.47	-2.03	
	Oct ₂	1.16	-0.29	
	Tet ₂	4.39	-0.81	

- ^a Calcul DFT-GGA
- ^b Calcul statique et dynamique moléculaire
- ^c Résultats expérimentaux

Tableau 3.4 – Énergies de liaison en (eV) de l'oxygène avec les agrégats de lacunes V_m dans les différentes positions interstitielles et de substitution, à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité V_m , avant et après la relaxation.

comparons cette valeur à celle obtenue pour le complexe V_2O_1 (1.9 eV), nous pouvons noter, une fois de plus, un gain d'énergie supplémentaire de 0.2 eV, ce qui confronte davantage nos constatations avancée ci-haut, c'est à dire que la présence de l'oxygène dans la structure (cavité V_2) favorise la formation de la trilacune V_3 . Concernant les sites périphériques de la cavité Oct₂, Tet₂, les gains d'énergies obtenus sont respectivement de 0.3 et 0.8 eV. Ces deux valeurs sont nettement supérieures à celles trouvées pour les sites de même type dans les cavités V_1 et V_2 qui sont de 0.2 eV.

Nous venons de voir qu'un seul atome d'oxygène est plus stable à l'intérieur et au voisinage immédiat des cavités formées par les trois agrégats de lacunes V_1 , V_2 et V_3 . Maintenant, pour apporter des éléments de réponses aux questions soulevées dans l'introduction de ce chapitre, à savoir combien d'atomes d'oxygène peuvent accommoder favorablement une cavité, nous proposons dans les paragraphes qui suivent l'étude de la ségrégation (piégeage) ou de la stabilité de plusieurs atomes d'oxygène à l'intérieur des cavités formées par la monolacune

(complexes V_1O_n) et l'agrégat V_2 (complexes V_2O_n).

3.2.4.3 Étude de la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n

On a vu précédemment qu'un atome d'oxygène est plus stable à l'intérieur ou à proximité de la cavité que dans des sites interstitiels, loin de ceux-ci. Ce résultat suggère que ce type des défauts aura certainement une influence dans la cinétique de la diffusion de l'oxygène au sein du nickel et, donc, dans le processus d'oxydation de ce métal et de ses alliages. En effet, les résultats rapportés dans les références [10–14] montrent qu'il existe une forte interaction entre l'oxygène et les lacunes présentes dans le nickel. Par conséquent, la barrière pour la diffusion de l'oxygène augmentera de manière significative en présence de lacunes, ce qui induira une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène. Cet état de fait a été mis en exergue par des calculs de type dynamique moléculaire menés par Zou et *al.* [14] et Garrouch et *al.* [13] où un mécanisme de diffusion de l'oxygène par paire lacune-oxygène a été proposé avec des coefficients de diffusion de l'oxygène relativement faibles comparativement à ceux de l'oxygène par un mécanisme interstitiel. Par ailleurs, les études expérimentales de Pérusin et *al.* [5, 6] montrent au contraire, l'assistance de lacunes dans le processus d'oxydation de nickel. A ce stade, les résultats théoriques [10–14] et expérimentaux [5, 6] sont contradictoires. Cette contradiction peut être levée en considérant en plus du coefficient de diffusion de l'oxygène, une autre grandeur physique importante qui est la solubilité de l'oxygène dans le substrat. En effet, il convient de rappeler que le taux d'oxydation dépend des deux grandeurs physiques sus-citées. Du point de vue théorique, l'influence des lacunes sur la solubilité de l'oxygène peut être quantifiée en déterminant le nombre d'atomes d'oxygène pouvant s'agréger au niveau des cavités créées par une mono-ou bilacune, d'où la nécessité d'étudier la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n .

3.2.4.3.1 Les complexes V_1O_n L'étude de la stabilité des complexes V_1O_n ou V_2O_n détermine le nombre d'atomes d'oxygène qui peuvent s'agréger ou être piégés dans les cavités V_1 ou V_2 . Ceci revient en fait à déterminer le gain ou la perte d'énergie dans le processus d'ajout d'un oxygène provenant d'un site interstitiel isolé dans un complexe V_1O_{n-1} , contenant déjà $(n - 1)$ atomes d'oxygène. Le critère de stabilité des différents complexes V_1O_n est déterminé en calculant l'énergie de piégeage ε_{trap} , selon l'équation 3.10. Suivant cette équation, une valeur négative de ε_{trap} indique que le processus de formation du complexe est favorable selon la réaction $n O + V_1 \rightarrow V_1O_n$, comme schématisé dans la partie gauche de la figure 3.11.

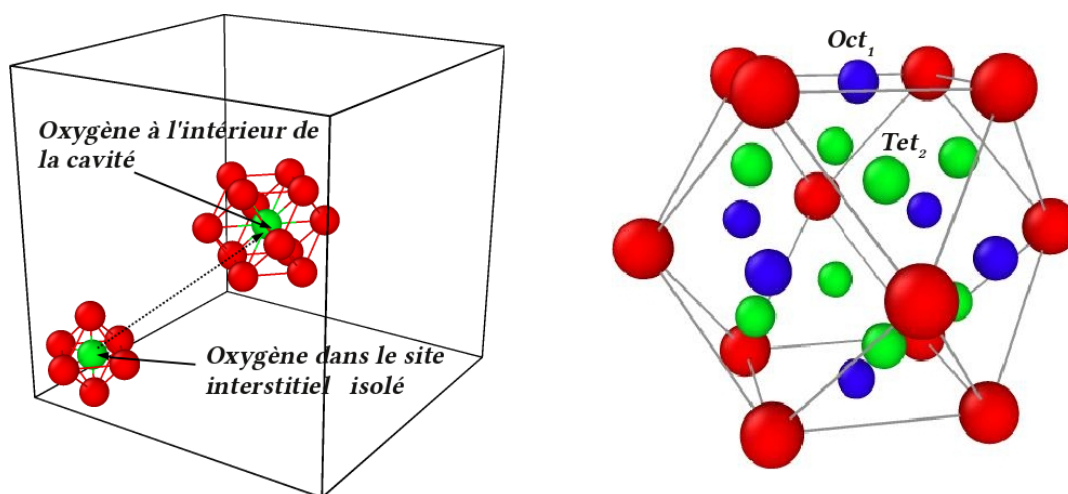
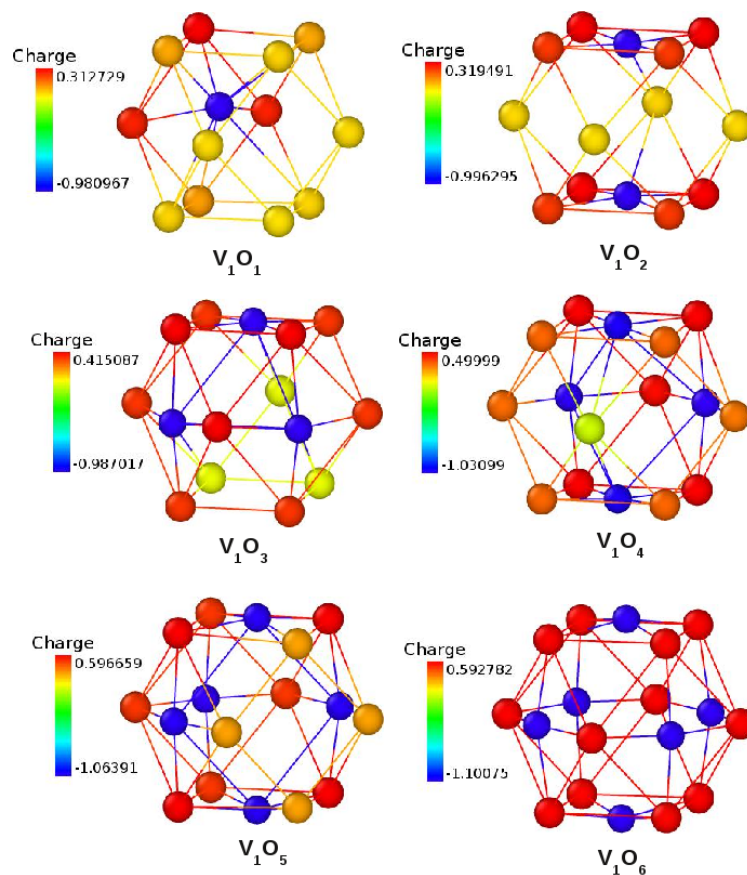
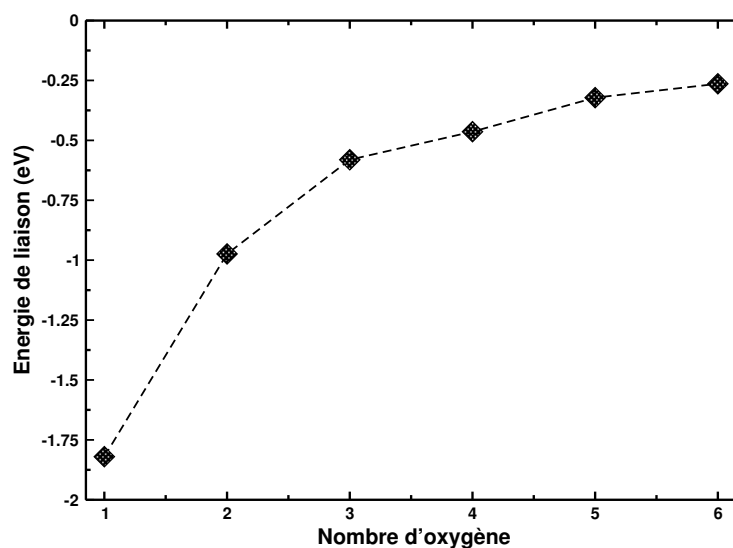


Figure 3.11 – A gauche : schéma illustrant le processus de formation du complexe V_1O_1 à partir d'un atome d'oxygène provenant d'un site interstitiel octaédrique, situé loin de la cavité. A droite, représentation schématique des différents sites interstitiels à l'intérieur de la cavité V_1 . Les atomes de couleur bleu et vert font respectivement référence aux atomes d'oxygène dans les sites octaédrique et tétraédrique. Les atomes de nickel formant la cavité V_1 sont colorés en rouge.

Si nous nous intéressons uniquement au processus de piégeage des atomes d'oxygène à l'intérieur de la cavité, nous pouvons considérer, comme positions initiales d'insertion des oxygènes dans la cavité, les sites Oct_1 et Tet_1 . A l'intérieur de la cavité V_1 , on dénombre six sites de type Oct_1 et huit sites de type Tet_1 . Ces différents sites à l'intérieur de la cavité sont représentés dans la partie droite de la figure 3.11. Pour obtenir le complexe V_1O_n , nous avons d'abord mis n atomes d'oxygène dans des sites choisis aléatoirement à partir de l'ensemble des sites Oct_1 et / ou Tet_1 , puis nous relaxons l'ensemble du système. Dans un premier temps, nous considérons séparément les deux types de sites dans l'évaluation des énergies de piégeages ε_{trap} . Pour les sites Oct_1 , les énergies obtenues sont indiquées dans la figure 3.12-b. Pour tous les complexes considérés V_1O_n ($1 \leq n \leq 6$), ces énergies restent négatives, ce qui reflète la stabilité de ces différents complexes. Les positions optimales des oxygènes au sein de la cavité correspondent essentiellement aux sites interstitiels de type Oct_1 comme le montre la figure 3.12-a.



(a)



(b)

Figure 3.12 – (a) Les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. (b) l'évolution des énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène .

Maintenant si nous considérons les sites Tet₁ comme positions initiales d'insertion des atomes d'oxygène au sein de la cavité, nous obtenons les énergies des complexes V₁O_n ($1 \leq n \leq 8$) indiquées dans la figure 3.13-b. Les structures optimisées correspondantes sont présentées dans la figure 3.13-a. A l'exception de l'instabilité du complexe V₁O₆ qui exhibe une énergie de liaison ε_{trap} positive, tous les autres complexes sont stables. L'optimisation de la géométrie montre que, lors du remplissage de la cavité, les oxygènes tendent à se stabiliser préférentiellement dans des sites interstitiels de type Oct₂ au lieu des sites Oct₁. Ceci peut s'expliquer par les forces électrostatiques répulsives importantes entre les atomes d'oxygène, au début de la relaxation, les poussant ainsi à se stabiliser dans des sites lointains de type Oct₂. Cet état de fait est beaucoup plus perceptible pour le plus gros complexe V₁O₈ dans lequel tous les atomes d'oxygène, initialement positionnés dans des sites Tet₁, se retrouvent après la relaxation dans les huit sites Oct₂.

Donc, au sein de la cavité V₁ et au voisinage de celle-ci, les six sites Oct₁ et les huit sites Oct₂ constituent des sites privilégiés pour le piégeage ou la ségrégation des oxygènes dans cette cavité. Nous avons alors voulu savoir combien d'oxygènes peuvent être piégés/capturés en considérant simultanément les deux types de sites Oct₁ et Oct₂ comme positions initiales d'insertion d'oxygène dans la cavité V₁. Ce qui nous donne au total quatorze sites pour le piégeage d'oxygène : 06 sites de type Oct₁ et 08 sites de type Oct₂ (voir figure 3.15). Les énergies de liaison obtenues pour les complexes V₁O_n ($1 \leq n \leq 14$) sont indiquées sur la figure 3.14-b. Par souci de gain de l'espace, nous présentons dans la figure 3.14-a uniquement les positions optimisées de quelques complexes V₁O_n. On constate, d'après ces résultats que tous les complexes sont stables indiquant que la cavité créée par la monolacune peut piéger jusqu'à 14 atomes d'oxygène. On voit que, non seulement l'énergie de liaison d'un seul atome d'oxygène est négative, mais elle est de même jusqu'à 14 atomes d'oxygène. Cet effet induira une augmentation drastique de la solubilité de l'oxygène dans le nickel. Et, comme mentionné plus haut, cela conduira à une augmentation substantielle du taux d'oxydation, en accord avec les observations expérimentales [6]. A ce stade, il est approprié de se poser cette question : est-ce que la taille de la cavité aura un effet sur la solubilité de l'oxygène ? Pour répondre à cette question, nous proposons dans la partie suivante l'étude de la stabilité des complexes V₂O_n. Notre choix de l'agrégat V₂ est motivé par le fait qu'aux températures finies, la concentration de ce type d'agrégat dans la matrice n'est pas négligeable. En effet, des travaux expérimentaux [123, 124] ont mis en évidence la contribution des bilacunes (V₂) dans le processus d'auto-diffusion dans le nickel.

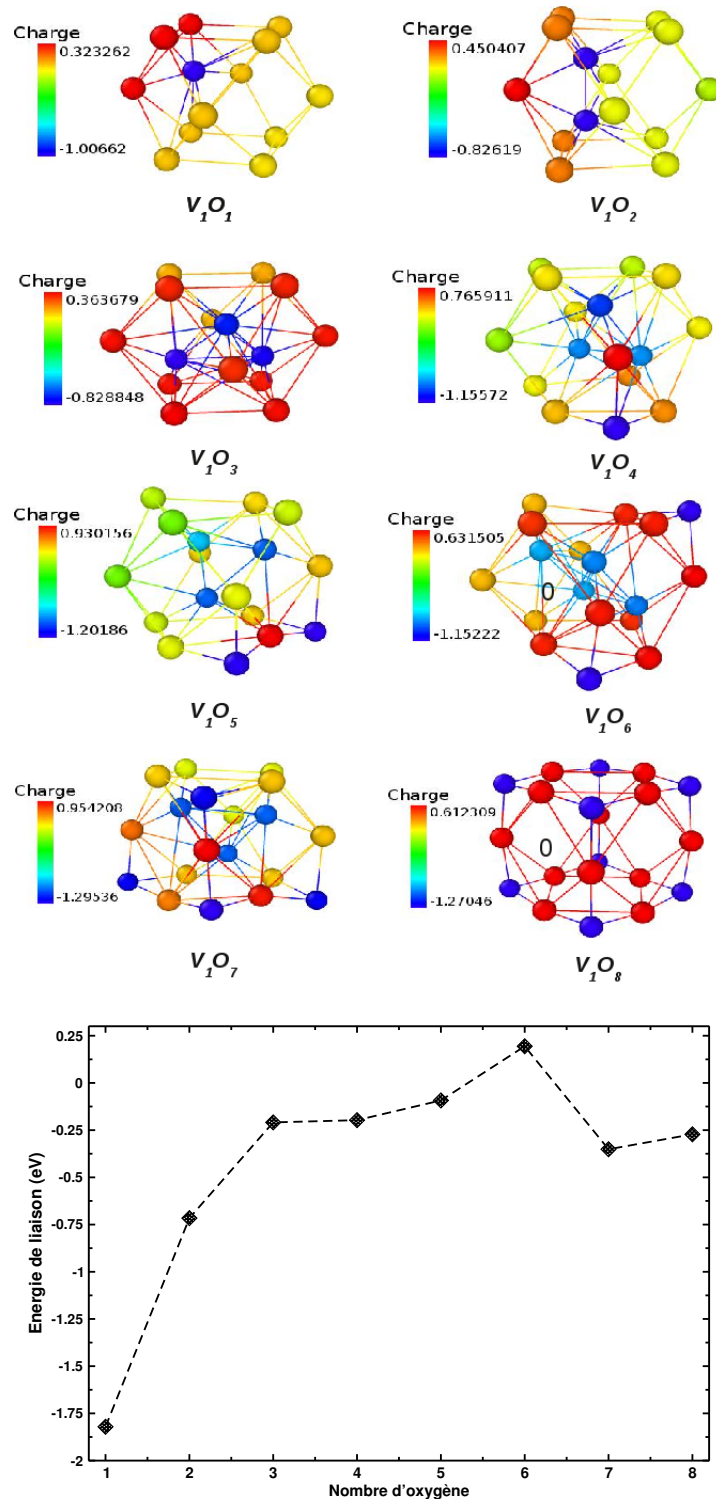


Figure 3.13 – En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. En bas de la figure, l'évolution des énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène .

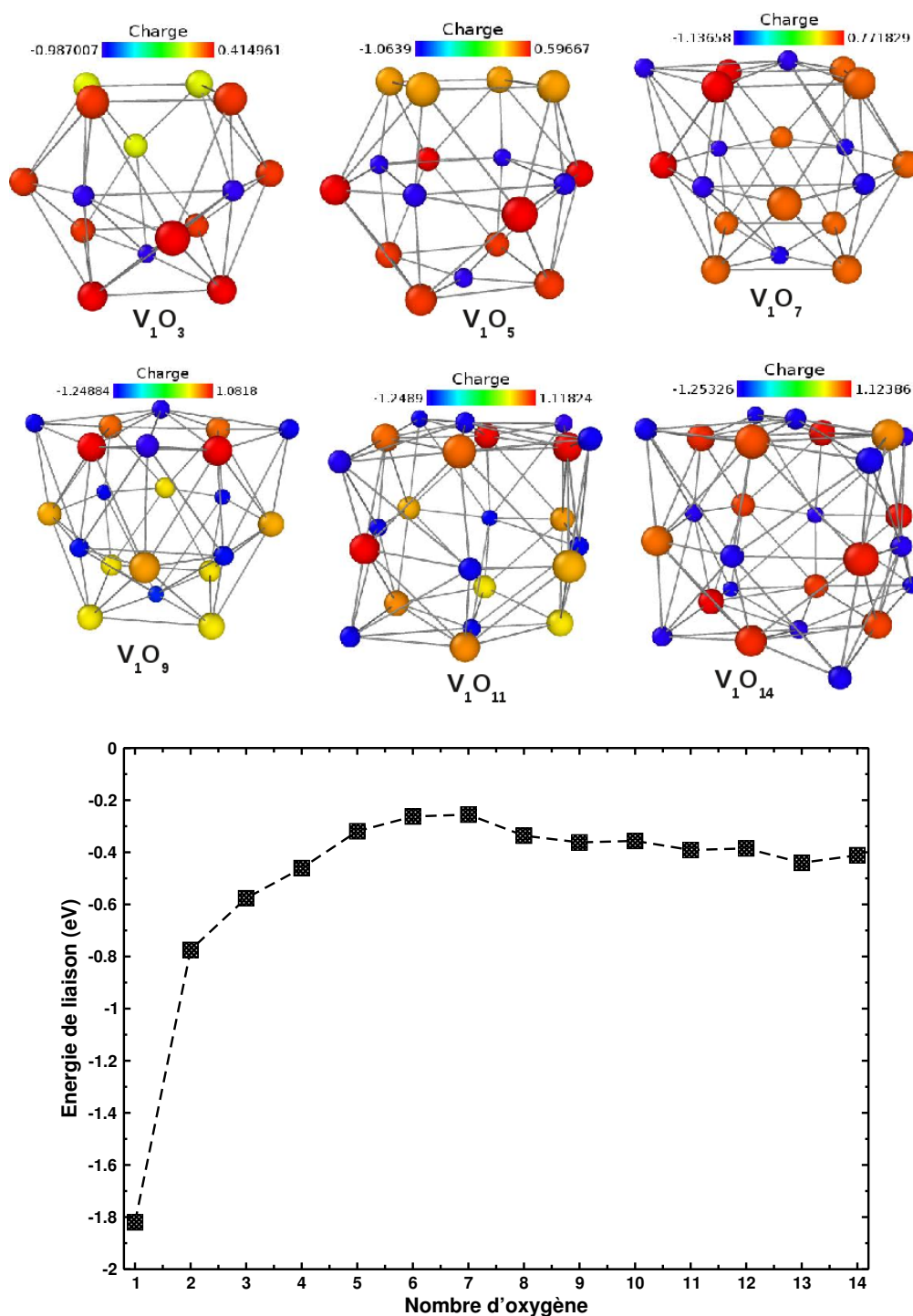


Figure 3.14 – En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en couleur bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. En bas de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène .

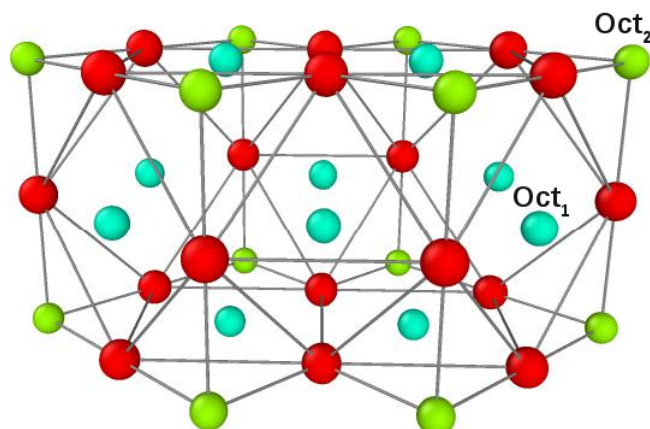


Figure 3.15 – Représentation schématique des sites interstitiels Oct₁ et Oct₂ situés à l'intérieur et au voisinage immédiat de la cavité V₂.

3.2.4.4 Étude de la stabilité des complexes V₂O_n

Pour voir l'évolution du nombre d'atomes d'oxygène qui sont susceptible d'être piégés avec la dimension de la cavité V₂, nous avons pris en compte les complexes V₂O_n. Comme dans le cas précédent, nous avons considéré les sites Oct₁ et Oct₂ dans cette cavité comme positions initiales d'insertion des atomes d'oxygène. Leur nombre est de 10 et 12, sites respectivement (voir figure 3.15). Dans la figure 3.16-a, nous avons représenté les formes géométriques optimisées de quelques complexes V₂O_n. Les énergies de liaison obtenues pour ces complexes sont montrées sur la figure 3.16-b, nous pouvons constater que tous les complexes V₂O_n sont stables. Leurs énergies de liaison restent constamment négatives et comme dans le cas du complexe V₁O_n, nous constatons que ces énergies augmentent avec l'occupation des sites Oct₁, mais restent relativement stationnaires au fur et à mesure du remplissage des sites Oct₂. La raison est que en moyenne, les sites Oct₂ sont plus éloignés les uns des autres par rapport aux sites Oct₁. Donc l'interaction répulsive entre les oxygènes occupant les site Oct₂ est faible en comparaison avec celle s'exerçant entre les oxygènes occupant les sites Oct₁. La cavité formée par l'agrégat V₂ constitue donc une zone de capture/piégeage pour 22 atomes d'oxygène et par conséquent, la présence de ce type de défaut dans la matrice, contribuera à l'augmentation de la solubilité de l'oxygène.

Les résultats obtenus pour la stabilité des complexes lacunes-oxygènes V₁O_n et V₂O_n avec le potentiel ReaxFF nous ont permis ainsi d'approcher les observations expérimentales [5,6] avec les résultats théoriques [10–14]. Afin de s'assurer de l'efficacité du potentiel ReaxFF, nous reprenons la même étude en utilisant une méthode plus précise : la mécanique quantique.

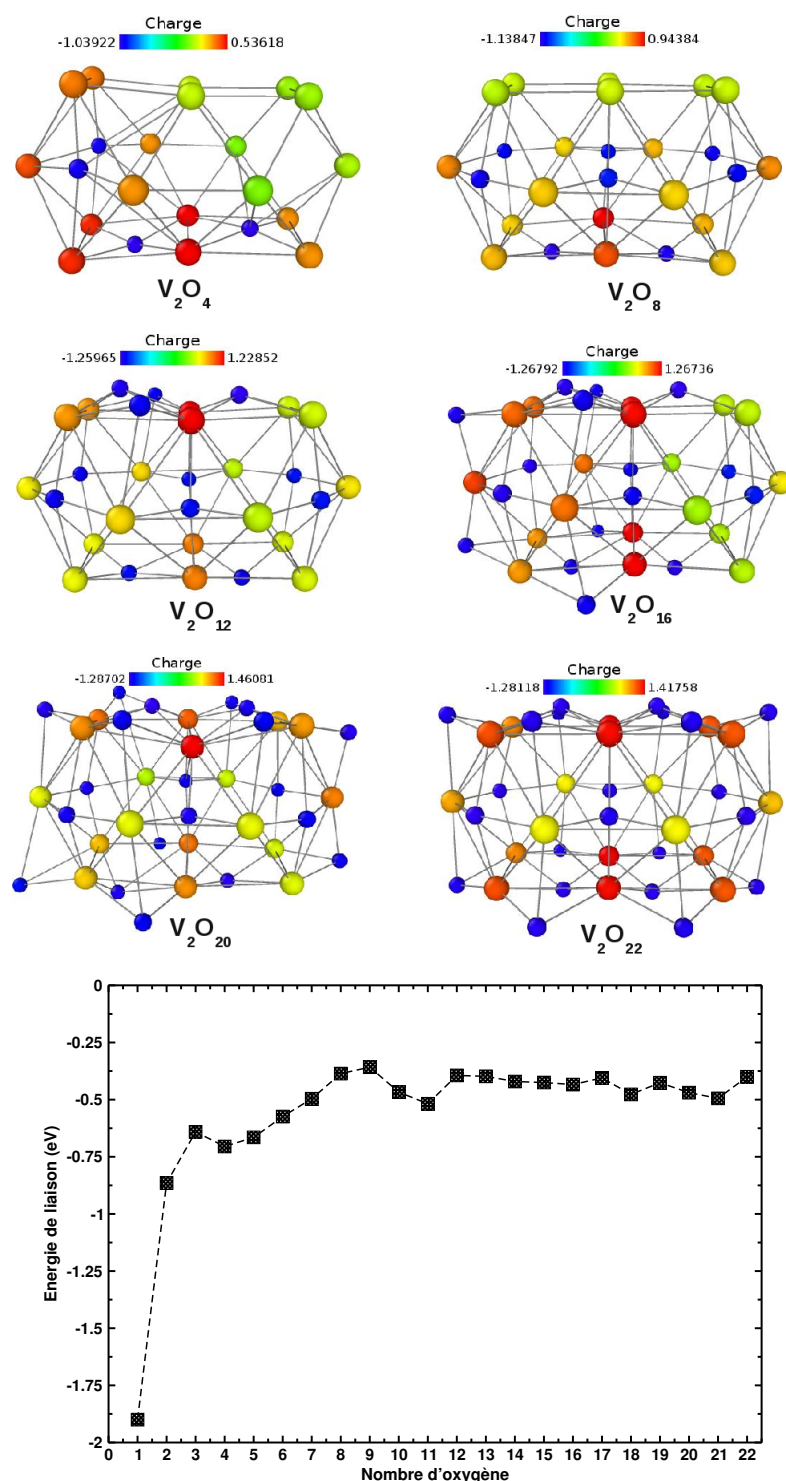


Figure 3.16 – En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_2 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charge. En bas de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_2O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène.

3.3 Comparaison avec les calculs *ab initio*

Comme indiqué plus haut (sections 3.2.4.2.1 et 3.2.4.2.2). Les résultats obtenus, en utilisant le potentiel ReaxFF sur la stabilité d'un seul atome d'oxygène au sein des cavités V_1 et V_2 sont satisfaisant comparativement aux calculs *ab initio* antérieurs [8, 9, 11]. Cependant, nous n'avons trouvé aucun résultat de calculs de type *ab initio* ou semi-empirique relatif à la stabilité des deux types de complexes V_1O_n et V_2O_n . De plus, nous projetons dans l'avenir d'étudier la stabilité des complexes V_mO_n ($m > 2$) de plus grandes dimensions, ainsi que l'interaction de l'oxygène avec d'autres défauts plus étendus tels que les joints de grains. Ces systèmes ne peuvent pas être étudiés en utilisant des méthodes *ab initio* en raison des grandes capacités de ressources de calcul requises. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à des potentiels tels que ReaxFF ou EAM-CTIP, qui réduiront considérablement les ressources de calculs requises. Dans la partie qui suit, nous proposons de comparer les résultats obtenus avec le potentiel ReaxFF avec des calculs plus précis de type *ab initio*.

3.3.1 Paramètres de calculs

Tous les calculs sont effectués avec le code VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [44, 46], en utilisant une supercellule 108 atomes. La zone de Brouillon est échantillonnée selon la méthode de Monkhorst et Pack [37], avec une grille de points k de $4 \times 4 \times 4$. Les électrons de cœur des atomes de nickel et de l'oxygène sont représentés par des pseudo potentiels de type PAW [43], tandis que les fonctions d'onde des électrons de valence sont développées sur une base d'ondes planes de taille limitée par une énergie de coupure de 400 eV. La fonctionnelle de Perdew et Wang (PW91) [125] a été utilisée pour traiter le potentiel d'échange et corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

3.3.1.1 Résultats

3.3.1.1.1 Complexes V_1O_n : Les résultats obtenus pour les complexes V_1O_n sont indiqués sur la figure (3.17-a) où nous avons aussi représenté à titre de comparaison, les résultats obtenus précédemment avec le potentiel ReaxFF. **Sur le plan quantitatif**, comparative-ment aux résultats ReaxFF, avec les calculs *ab initio*, nous constatons une faible variation des énergies de liaisons par atome d'oxygène pour les complexes V_1O_n ($1 \leq n \leq 7$). En effet, nous enregistrons une perte de stabilité de 0.41 eV en passant du complexe V_1O_1 au complexe V_1O_7 , largement inférieure à la valeur de 1.56 eV obtenue avec le potentiel ReaxFF. Cependant, en passant du complexe V_1O_7 au complexe V_1O_8 , nous constatons cette fois-ci un comportement inverse, c'est-à-dire une perte de stabilité importante de 0.52

eV nettement plus élevée que la valeur de 0.1 eV, obtenue avec le potentiel ReaxFF. Pour les deux complexes V_1O_{11} et V_1O_{13} , les deux types de calculs (ReaxFF et *ab initio*) aboutissent à des énergies de liaison assez proches. **Sur le plan qualitatif**, les calculs *ab initio* et ReaxFF reproduisent l'évolution générale des énergies de liaison des complexes en fonction du nombre d'atomes d'oxygène présents dans la cavité V_1 . Les énergie de liaison des complexes augmentent jusqu'à l'occupation totale des sites Oct₁ de la cavité V_1 ; à partir du complexe V_1O_7 , elles convergent vers des valeurs moyennes de -0.38 eV et -0.23 pour les calculs ReaxFF et *ab initio*, respectivement.

3.3.1.1.2 Complexes V_2O_n Les résultats des calculs *ab initio* et ceux du potentiel ReaxFF, pour les complexes V_2O_n , sont montrés dans la figure (3.17 -b). Les deux types de calculs aboutissent au même nombre d'atomes (22 atomes) qui peuvent s'agréger dans la cavité V_2 . A partir du complexe V_2O_1 , les deux calculs montrent un accroissement faiblement prononcé dans les énergies de liaison des complexes V_2O_n ($2 \leq n \leq 8$). Au delà du complexe V_2O_8 , les résultats *ab initio* s'écartent quantitativement de ceux obtenus avec le potentiel ReaxFF. En effet, nous remarquons qu'avec les calculs *ab initio*, les énergies de liaison augmentent continuellement avec le nombre d'atomes d'oxygène introduits dans la cavité V_2 , tandis qu'avec le potentiel ReaxFF, ces énergies fluctuent autour d'une valeur moyenne qui est de 0.5 eV. Globalement, comme on peut le constater sur la figure 3.17, le potentiel ReaxFF reproduit qualitativement les résultats des calculs *ab initio*. A des échelles de simulations plus grandes, les écarts quantitatifs, constatés entre les deux types de calculs, peuvent être tolérés du moment qu'ils se situent dans l'incertitude expérimentale concernant par exemple les mesures relatives à l'énergie de formation d'une monolacune dans Ni qui avoisinent 0.6 eV [20]. Par conséquent, dans les simulations des systèmes plus grands, comme par exemple la ségrégation de l'oxygène aux niveaux des joints de grains, le potentiel ReaxFF peut nous servir dans un premier temps à sélectionner, parmi les multitudes configurations que présente le système, celles de plus basses énergies. Ensuite, les calculs *ab initio* peuvent être utilisés pour mieux affiner les résultats sur le plan quantitatif.

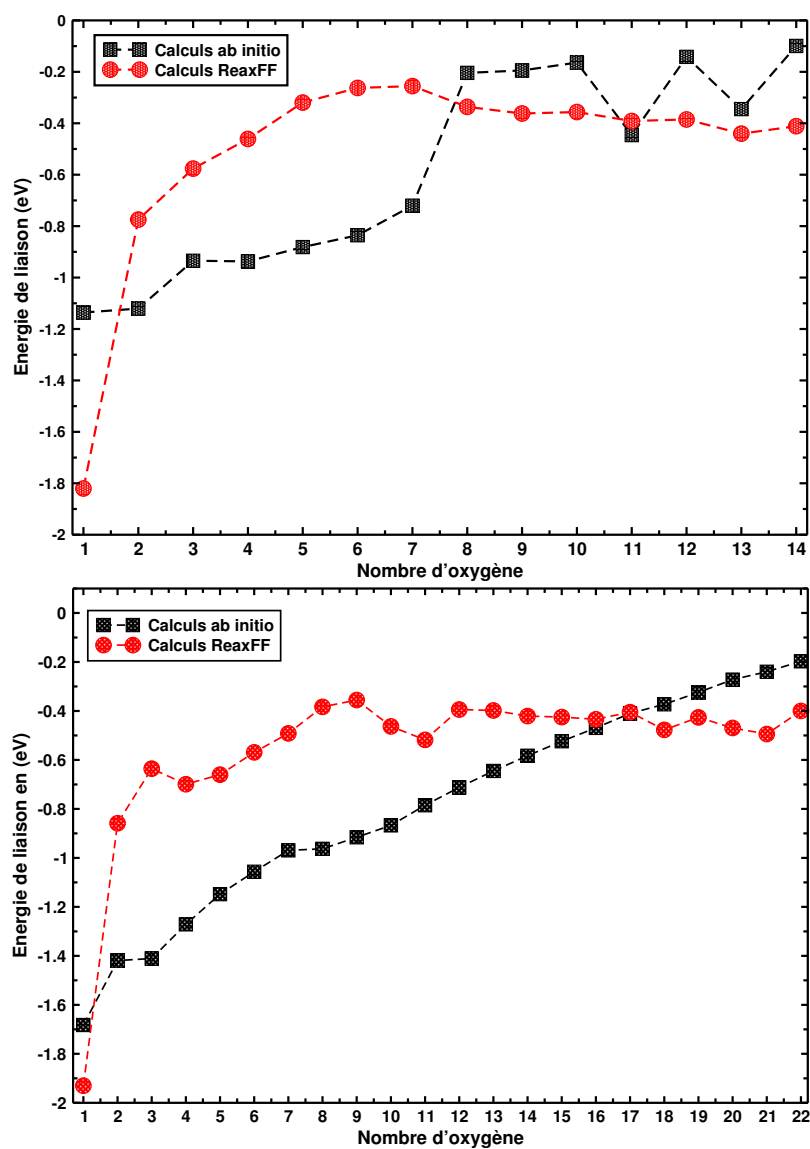


Figure 3.17 – En haut de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène obtenues par calculs *ab initio* pour les complexes V_1O_n et, en bas de la figure, celles obtenues pour les complexes V_2O_n . Les résultats ReaxFF sont donnés à titre de comparaison.

3.4 Simulation des coefficients de diffusion : introduction aux simulations Monte-Carlo cinétique de la diffusion des complexes lacunes-oxygène

3.4.1 Introduction

L'un des objectifs visés dans ce travail est l'établissement des coefficients de diffusion de l'oxygène, des complexes lacune-oxygène dans le nickel. Une telle étude nécessite des simulations multi-échelles : *ab initio* pour extraire les différentes barrières énergétiques, la dynamique moléculaire et Monte-Carlo Cinétique (MCC) [126] pour générer les séquences de sauts des différentes espèces (chimiques) en présence de lacunes. La diffusion est un processus activé qui dépend fortement de la température. A haute température, la fréquence de saut d'une particule (un oxygène par exemple) est grande et, par conséquent, on peut utiliser la dynamique moléculaire pour calculer la constante de diffusion. Dans cette méthode, on effectue des moyennes temporelles de grandeurs physiques échantillonnées à intervalles de temps réguliers, d'où la nécessité d'avoir un grand nombre de sauts durant la période de simulation afin de minimiser les fluctuations autour de la moyenne. Aux basses températures, la réalisation d'un nombre suffisant de sauts demande des temps de simulations conséquents, largement inaccessibles avec les moyens à notre disposition. Une alternative à la dynamique moléculaire est la simulation MCC [126], qui nous permet de contourner ce problème en se concentrant sur les événements rares (sauts de lacune ou complexes lacunes-oxygène).

3.4.2 Principe de la méthode : algorithme du temps de résidence

Comme souligné ci-haut, la méthode MCC [126] consiste à donner plus d'importance aux événements rares. Ses événements sont, par exemple, les sauts d'une lacune d'un site à un site voisin. On peut estimer facilement le temps moyen que met une lacune entre deux sauts successifs. On peut l'obtenir à partir de l'énergie de migration E_m et de la fréquence d'attaque (fréquence de vibration des atomes), déterminées par une méthode *ab initio*. Ce temps moyen est alors proportionnel à $\exp(-E_m/kT)$, ce qui indique que ce temps diminue exponentiellement avec une diminution de la température. Une fois ce temps devenu comparable aux temps accessibles à la simulation dynamique moléculaire, on ne peut plus alors utiliser celle-ci pour estimer les grandeurs relatives à la diffusion par le calcul de moyennes statistiques. La méthode MCC s'impose alors comme une alternative incontournable. Elle nous permet de faire une jonction entre le domaine nanoscopique et le domaine microscopique. On ne s'intéresse plus alors aux mouvements des autres atomes du système. Seuls les espèces (lacune, oxygène, complexes lacunes-oxygène) qui diffusent, seront considérées. On échantillonne les

événements rares et on fait incrémenter le temps de manière appropriée, à la différence de la dynamique moléculaire où on incrémente le temps, puis on cherche les nouvelles positions et vitesses de toutes les particules du système. A la différence de la méthode de Metropolis [127] (méthode utilisée pour étudier l'équilibre), dans la méthode MCC [126] on s'arrange à ce qu'il n'y ait pas de rejets. A chaque itération, un événement a lieu ; il convient tout juste de choisir lequel et de combien on doit incrémenter le temps. Cet incrément de temps est appelé temps de résidence. Pour le cas d'une monolacune, facilement généralisable aux autres cas, l'algorithme lui-même est résumé comme suit :

1. On fait associer un taux k_i à chaque saut potentiel de lacune (vers les plus proches voisins). Ces taux sont obtenus à partir de l'énergie de migration, de la fréquence d'attaque, du nombre de voisins et de la température.
2. On calcule un cumul des taux

$$\Omega_m = \sum_{i=1}^m k_i, \quad (3.11)$$

pour $m = 1, 2 \dots N$, où N est le nombre total de sauts potentiels (nombres de voisins pour une monolacune). On pose $\Omega = \Omega_N$.

3. On tire un nombre aléatoire $r_1 \in]0, 1]$ et on calcule la probabilité $p = r_1 \cdot \Omega$. Le prochain saut m est choisi si $\Omega_{m-1} \leq p \leq \Omega_m$.
4. On tire un nombre aléatoire $r_2 \in]0, 1]$ et on incrémente le temps de $\delta t = -\ln r_2 / \Omega$.
5. On évalue le critère d'arrêt, et s'il n'est pas satisfait, on reprend à partir de la première étape.

Le coefficient de diffusion D est obtenu en mesurant le déplacement quadratique moyen (l'équation d'Einstein) :

$$6Dt = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (3.12)$$

$r(t)$ est la position de la lacune à l'instant t . En connaissant les positions successives de l'atome d'oxygène $r(t_n) = r(n\Delta t)$, le déplacement quadratique est donné par l'équation suivante :

$$\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle = \sum_{j=0}^{n_{max}-n} |r((n+j)\Delta t) - r(j\Delta t)|^2 / (n_{max} - n + 1). \quad (3.13)$$

3.4.3 Implémentation

Quant nous avons entamé cette étude, nous avons cherché s'il n'existe pas quelque part dans la toile de la communauté scientifique un code qui implémente les équations tracées en hauts et qui à la limite nécessiterait quelques modification pour l'adapter à notre problématique. Notre recherche n'a pas été fructueuse et vu que nous avons en tête des modification récurrentes pour une monolacune, une bilacune, un oxygène, un oxygène et une lacune, dans le cadre d'une collaboration scientifique dans le cadre d'un projet PNR, nous avons sollicité Mr Hand Zenia, Maître de Conférence à l'université Abderrahmane Mira de Béjaia, pour écrire un code en langage C ++. Notre choix pour ce langage de programmation est motivé par son caractère orienté objet. Ceci est un avantage palpable quand on aura par la suite à étendre le programme pour avoir à la fois des lacunes et des oxygènes. À terme, nous pourrions également le faire marcher en parallèle sur les machines à multiprocesseurs en faisant appel à l'interface MPI (Message Passing Interface). Ceci nous permettra ainsi de traiter des boîtes de simulation assez grandes et par conséquent reproduire plus fidèlement les concentrations mises en jeu dans les expériences.

3.4.4 Résultats préliminaires

Pour l'exécution du programme, nous avons besoin d'un fichier d'entrée où figurent toutes les données nécessaires pour la description de notre système. Ces données sont principalement les énergies (les énergies de migration de l'oxygène, de formation de l'agrégat de lacunes, d'interaction lacunes-lacunes et d'insertion), le nombre de lacunes, la dimension du système, les fréquences d'attaque et la température de simulation. Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre le programme sus-cité pour le calcul des coefficients de diffusion d'une monolacune, bilacune ainsi que la diffusion de l'oxygène par mécanisme interstitiel (en absence de lacunes) dans le nickel. La taille de la boîte de simulation est égale à 500 fois le paramètre de maille, totalisant ainsi 10^8 particules. Avec ce nombre de particules et avec une monolacune créée dans la boîte de simulation, nous aboutissons alors à une concentration de l'ordre de 10^{-8} qui est dans l'intervalle $[10^{-8}, 10^{-3}]$ des concentrations trouvées dans la littérature [128].

3.4.4.1 Auto-diffusion dans le nickel solide

Pour simuler le processus d'auto-diffusion par monolacune dans le nickel, nous avons besoin des paramètres introduits plus haut, à savoir l'énergie de formation, l'énergie de migration ainsi que la fréquence d'attaque. Ces paramètres ont été déterminés par calculs *ab initio* par Megchiche et al. [20]. Dans cette même étude, les effets de température ont été pris à travers l'expansion du réseau. Ainsi, nous avons utilisé deux couples de paramètres *ab*

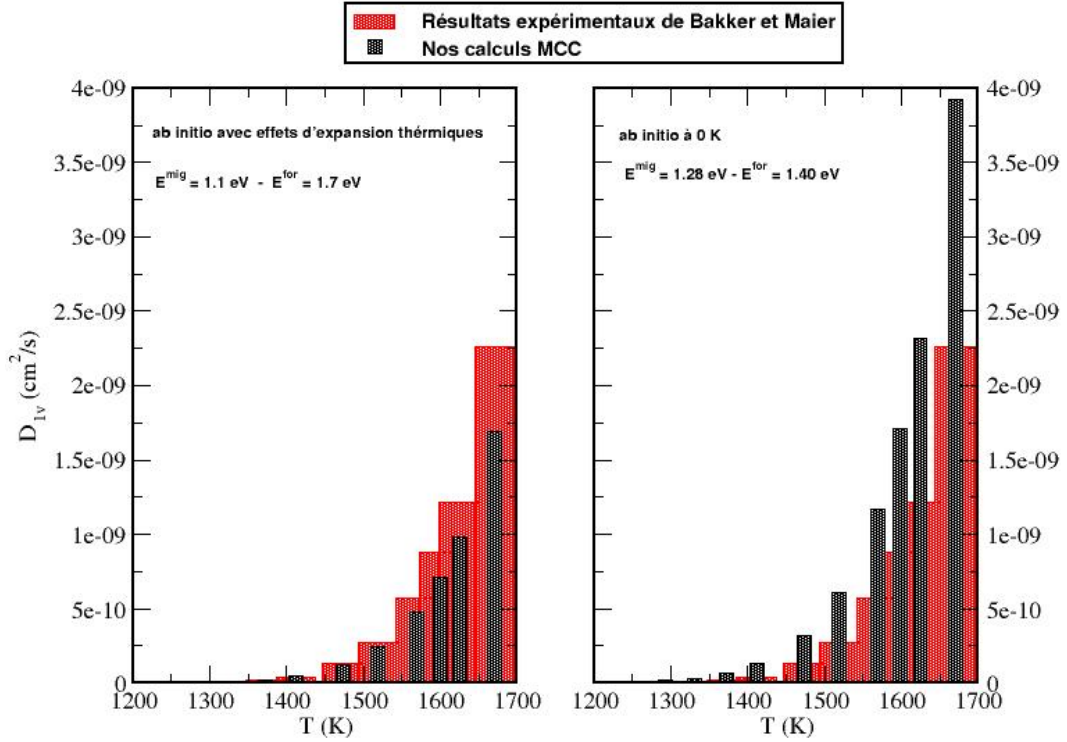


Figure 3.18 – Constante de diffusion d’une monolacune calculée par notre code et comparaison avec les résultats expérimentaux de Maier et *al.* [129] et de Bakker [78].

initio. Un couple de paramètres correspondant aux énergies de formation et de migration obtenues à $T = 0\text{ K}$, i.e 1.40 eV et 1.28 eV. Et un autre couple de paramètres obtenus toujours par calculs *ab initio*, mais en incluant cette fois-ci les effets d’expansion thermiques. Les énergies de formation et de migration de la monolacune correspondantes sont 1.70 eV et 1.05 eV, respectivement. La fréquence d’attaque est fixée dans les deux types de calculs MCC à 10^{14} s^{-1} . Les résultats obtenus avec les deux couples de paramètres *ab initio* sus-cités ainsi que les mesures expérimentales de Maier et *al.* [129] et de Bakker [78] sont indiqués sur la figure 3.18. En comparant les résultats de nos calculs MCC avec ces mesures expérimentales [78, 129], nous constatons que l’inclusion des effets de température qui sont dans notre cas pris en compte à travers l’expansion du réseau, permet de mieux reproduire les résultats expérimentaux. Cet état de fait est mieux mis en évidence dans la figure 3.19 où nous montrons la dépendance en exponentielle de la constante de diffusion en fonction de l’inverse de la température (échelle logarithmique) issue de cette étude MCC avec d’autres calculs *ab initio* [130, 131] et expérimentaux [78, 129].

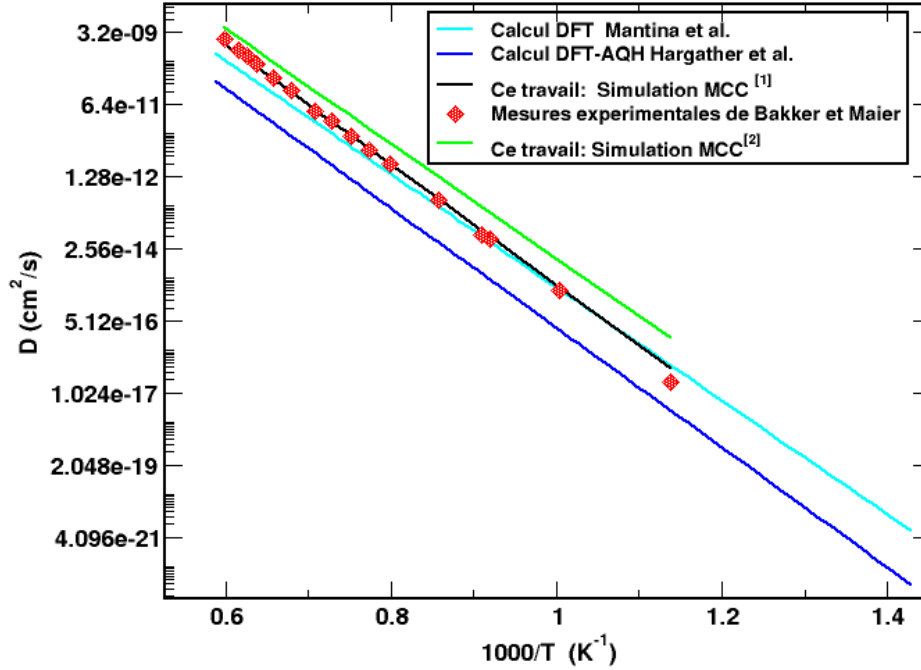


Figure 3.19 – Le logarithme de la constante de diffusion D_{1v} (cm^2/s) en fonction de l'inverse de la température. Dans la boîte de légende, les exposants [1] et [2] figurant dans nos calculs MCC font référence aux deux couples de paramètres *ab initio* utilisés pour l'énergie de formation et de la migration de la monolacune (voir la figure 3.18). Les résultats théoriques de Mantina et *al.* [130], de Hargather et *al.* [131] et expérimentaux de Maier et *al.* [129] et de Bakker [78] sont donnés à titre de comparaison.

3.4.4.2 Contribution des bilacunes dans le processus de diffusion dans le nickel

Nous avons également effectué des calculs pour voir qu'elle serait la contribution de la diffusion par paires de lacunes (mécanisme bilacunaire) à l'autodiffusion de Ni. Quoique celle-ci est en général dominée par le mécanisme monolacunaire, il n'en reste pas moins que les résultats de mesures de la constante de diffusion peuvent donner un léger écart par rapport à la linéarité lorsque la courbe de $\ln D$ est tracée en fonction de $1/kT$ [123, 124]. Il est aussi vrai qu'à toute température, il existe une concentration non nulle de bilacunes à côté des monolacunes et même des agrégats de taille supérieure. Naturellement, la concentration diminue en fonction de la taille de l'agrégat, en raison de l'énergie de formation grandissante avec la taille. La concentration des bilacunes, loin d'être statique, fluctue dans l'espace et dans le temps, par le biais du processus de dissociation et de recombinaison des agrégats de lacunes.

Ceci pose alors naturellement problème aux simulations. En effet, en démarrant avec une bilacune dans une boîte de simulation, il arrive très souvent que la bilacune se dissocie en deux mono-lacunes qui, diffusent par la suite séparément. Enfin de compte, on se retrouve à calculer la diffusion due à une mono-lacune, mais en deux fois. Dans les systèmes réels, ces dissociations ont réellement lieu, mais il y a aussi recombinaison, ce qui fait qu'à l'équilibre, le nombre de dissociations est en moyenne égale au nombre de recombinaisons. Dans nos simulations, vu le fait que nous utilisons des boîtes petites, nous ne pouvons pas reproduire directement (sans recours à des manipulations, par ailleurs, justifiables) ce qui se passe dans les systèmes réels. C'est pour cela que nous devons calculer séparément les contributions des mono-lacunes et des bilacunes à travers des simulations séparées. Il y a aussi le problème des écarts considérables des échelles de temps : dans nos tests, nous avons trouvé que le temps moyen nécessaire à une mono-lacune pour effectuer un saut est beaucoup plus petit que le temps correspondant à une bilacune, celle-ci diffusant beaucoup plus rapidement que la mono-lacune. Et si nous voulons donc étudier un système où il existe des mono et des bilacunes au même temps, il faudrait simuler des temps très grands pour pouvoir capter au même temps la diffusion des bilacunes et des mono lacunes. Naïvement, on s'attendrait donc à voir la contribution bilacunaire dépasser celle monolacunaire ou du moins à lui être de même ordre de grandeur. Et c'est là que les concentrations entrent en jeu pour juguler l'ordre des contributions et faire que celle des mono-lacunes et de loin la plus importante. En effet, la concentration des mono-lacunes est de quelques ordres de grandeur plus grande que celle des bilacunes. Quand les concentrations sont incluses, on voit une contribution bilacunaire négligeable devant la contribution monolacunaire. Ceci nous conduit donc à spéculer que l'écart par rapport à la linéarité dans la dépendance de $\ln D_v$ en fonction de $1/T$, peut être dû à l'expansion thermique. Cette dilatation du paramètre de maille en fonction de la température, peut affecter la valeur de D_v .

Nous avons besoin des paramètres introduits plus haut, à savoir l'énergie de formation, l'énergie de migration de la bilacune, ainsi que la fréquence d'attaque. Les deux premiers sont obtenus à partir des calculs *ab initio* en tenant compte des effets de la température à travers l'expansion du réseau [21]. Les paramètres *ab initio* utilisés sont comme suit :

1. Énergie d'interaction lacune-lacune ou énergie de liaisons : 0.07 eV.
2. Énergie de migration d'une bilacune : 0.59 eV.
3. La fréquence d'attaque est fixée à 10^{14} s^{-1} .

Les résultats de nos calculs concernant le coefficient de diffusion des bilacunes sont indiquées dans la partie gauche de la figure 3.20. Pour mieux faire ressortir les apports des monolacunes et des bilacunes dans le processus d'autodiffusion, nous avons tracé dans la partie droite

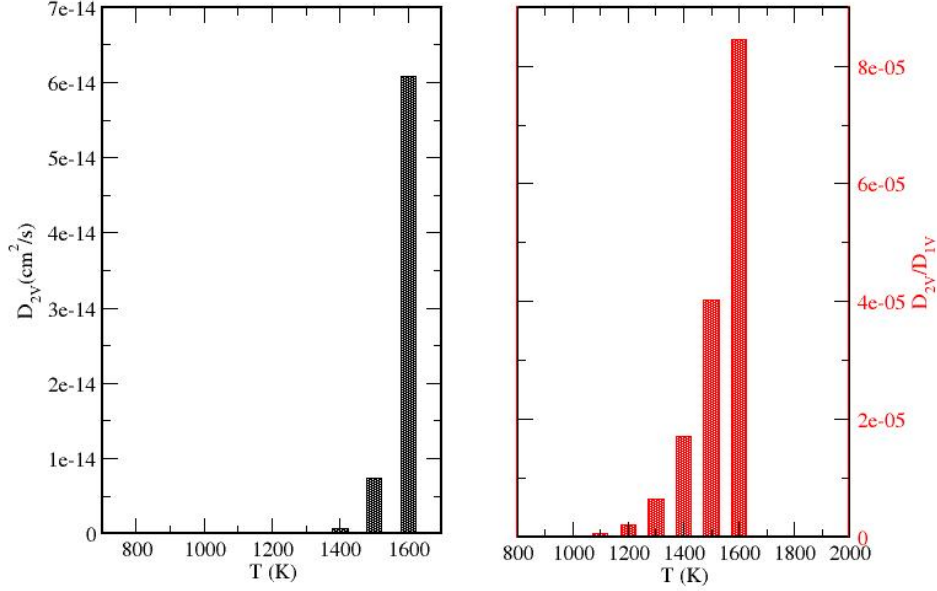


Figure 3.20 – A gauche de la figure, le coefficient de diffusion de la bilacune obtenus par simulation MCC. A droite de la figure, le rapport des coefficients de diffusion des bilacunes et les monolacune (D_{2v}/D_{1v}).

de la figure 3.20, le rapport des coefficients de diffusion de la bilacune et de la monolacune (D_{2V}/D_{1V}). En comparaison avec le cas de la monolacune (voir figure 3.18), nos calculs montrent que la contribution de la bilacune dans le processus d'auto-diffusion dans le nickel est assez négligeable (de l'ordre de un millionième à $T = 1600$ K). Néanmoins, dans les échelles de température étudiées, nous pouvons remarquer que cette contribution devient plus prépondérante à partir de $T = 1400$ K, ce qui est en accord avec les observations expérimentales qui situent la déviation à la linéarité de la droite d'Arrhenius proche de la température de fusion [129]. Cependant, avec nos simulations MCC, en traçant la somme des deux coefficients de diffusion relatif à la monolacune et la bilacune ($D_{1v} + D_{2v}$) en fonction de l'inverse de la température, nous n'arrivons pas à reproduire la courbure de la droite d'Arrhenius. A ce stade, nous devons signaler que, dans la littérature, deux interprétations différentes sont avancées pour expliquer la courbure de la droite d'Arrhenius décrivant l'auto-diffusion dans le nickel :

Les premières interprétations font référence à un processus d'auto diffusion dominé exclu-

sivement par les monolacunes. Le coefficient d'auto-diffusion est donné alors par :

$$D = \underbrace{a^2 f \nu g \exp - \frac{S_{1v}^f + S_{1v}^m}{K_B}}_{D_0} \exp - \frac{Q_{1v}}{K_B T} \quad (3.14)$$

a , f , ν , et g sont le paramètre de maille, le facteur de corrélation des monolacunes, la fréquence d'attaque et le facteur de forme géométrique, respectivement. S_{1v}^f et S_{1v}^m sont respectivement, les entropies de formation et de migration de la monolacune et Q_{1v} l'énergie d'activation de la monolacune. Dans ce cas, la courbure de la droite d'Arrhenius est expliquée par la dépendance de la température des termes Q_{1v} et $S_{1v} = S_{1v}^f + S_{1v}^m$.

Pour le deuxième type d'interprétation, la déviation à la linéarité de la courbe d'Arrhenius est plutôt du à la contribution des bilacunes dans le processus d'auto-diffusion. Dans ce cas précis, le coefficient est redéfini comme suit :

$$D = D_0 \exp - \frac{Q_{1v}}{K_B T} + D_{02} \exp - \frac{Q_{2v}}{K_B T} \quad (3.15)$$

où les énergies d'activation de la monolacune Q_{1v} et de la bilacune Q_{2v} ainsi que les facteur pré-exponentiels de diffusion D_0 et D_{02} indépendants cette fois-ci de la température.

Nos calculs ne peuvent ni confirmer et ni infirmer l'une ou l'autre des interprétations avancées ci-haut. En effet, d'autres calculs *ab initio* sont nécessaires pour mieux calibrer les différents termes intervenants dans les facteurs pré-exponentiels D_0 et D_{02} , plus particulièrement les fréquences d'attaque (ν) et l'entropie d'activation de 10^{14} s^{-1} et 0 (la contribution entropique est négligée) respectivement, dans nos calculs.

3.4.5 Diffusion de l'oxygène par un mécanisme interstitiel

Note première application relative à l'oxygène consiste à étudier la diffusion d'un ion d'oxygène dans la matrice de Ni. L'ion d'oxygène étant très petit, devant celui de Ni, il occupe une position interstitielle. Les sauts se font aussi exclusivement vers les sites interstitiels. Pour la simulation MCC du processus de diffusion de l'oxygène, nous avons besoin d'introduire les paramètres *ab initio* relatifs aux énergies de mise en solution et de migration de l'oxygène dans la matrice, ainsi que la fréquence d'attaque. Comme pour le cas de la monolacune et de la bilacune, nous avons fixé la fréquence d'attaque à 10^{14} s^{-1} . Expérimentalement, les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le nickel sont obtenus à hautes températures [103, 106, 108]. Nous avons donc pris en considération les énergies de la mise en solution et de la migration de l'oxygène, de 0.1 eV et de 1.10 eV respectivement, obtenues

par des calculs *ab initio* [102]. Nos résultats sont reportés dans la figure 3.21, avec d'autres résultats théoriques de Nam et *al.* [10] et expérimentaux [103, 104, 106–108]. Pour confronter nos résultats avec l'expérience, nous avons choisis les mesures de Park et *al.* [108] qui nous semble la plus plausible. Car d'une part, celle-ci est effectuée sans qu'aucune valeur intermédiaire de la solubilité de l'oxygène ne soit nécessaire pour évaluer les énergies d'activation et, d'autre part, elle est menée sur un substrat de nickel pur. Comparativement aux prédictions expérimentales de Park et *al.* [108], nous notons que nos résultats MCC surestiment le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le nickel. Ceci peut être expliqué par la différence dans l'énergie de mise de l'oxygène (0.57 eV) donnée par Park et *al.* [108] avec la valeur *ab initio* (0.1 eV) [102]. En effet, en utilisant la valeur de 0.57 eV dans nos calculs MCC, nous constatons un meilleur accord entre nos résultats et d'autres calculs expérimentaux ou théoriques (voir la figure 3.21).

3.4.6 Diffusion des complexes lacunes-oxygène dans le nickel

La diffusion des complexes lacunes-oxygène dans le nickel constitue l'objectif final de ce travail, en ce qui concerne les simulations MCC. Les tests préliminaires sont faits en introduisant une énergie d'interaction entre un ion d'oxygène et une lacune voisine. Cette énergie est déjà obtenue par calculs *ab initio*. Cependant, d'autres paramètres *ab initio* relatifs aux contributions entropiques des agrégats de lacunes, ainsi que les calculs concernant les fréquences d'attaques pour la migration des paires lacunes-oxygène, sont actuellement en cours d'étude.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs de type statique moléculaire sur le système Ni-O où les interactions Ni-Ni, Ni-O et O-O sont prises en compte à travers un potentiel ReaxFF récemment mis au point par Zou et *al.* [14]. Avec ce potentiel, nos calculs ont porté essentiellement sur la stabilité de l'oxygène atomique, à l'intérieur de la cavité V_m ($m=1$ à 3). En premier lieu, nous avons effectué une optimisation énergétique des différents agrégats de lacunes, dans trois conformations différentes. Les résultats obtenus indiquent que le l'agrégat V_2 est plus stable dans une conformation où les deux monolacunes sont plus proches voisines, alors que le l'agrégat V_3 est stable dans une conformation où les trois monolacunes forment une triangle équilatéral. Par la suite, nous avons étudié la stabilité d'un atome d'oxygène situé à l'intérieur, et au voisinage immédiat des cavités V_m .

Pour les complexes V_mO_1 , les résultats obtenus montrent que l'atome d'oxygène est plus stable à l'intérieur ou à proximité d'une cavité que dans des sites interstitiels (octaédriques) de la structure parfaite. Nous avons aussi montré que la présence d'oxygène conduit à une

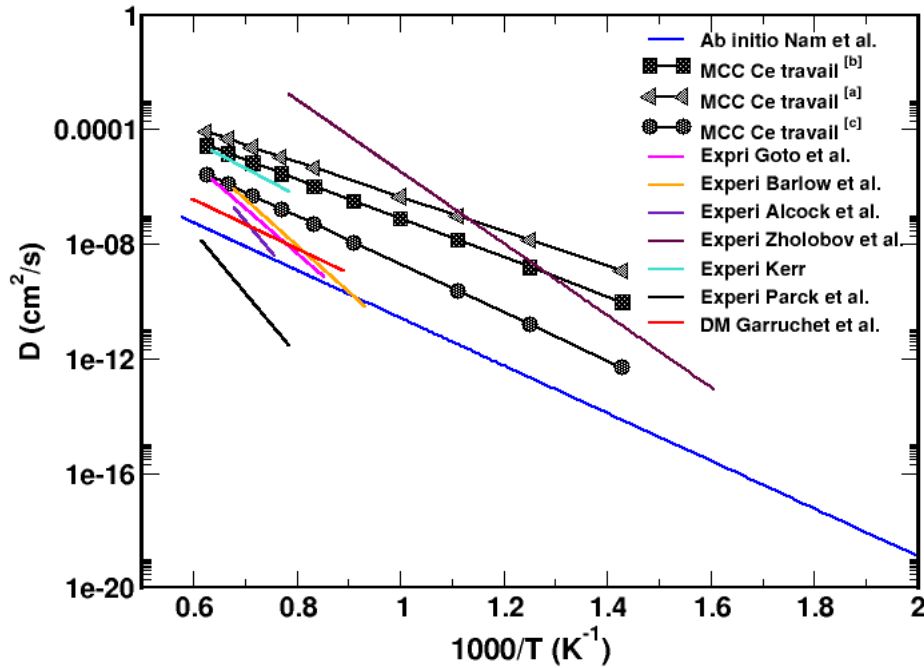


Figure 3.21 – Évolution du coefficient de diffusion de l’oxygène en fonction de l’inverse de la température obtenus par simulation MCC. Dans la boîte de légende, les exposants [a], [b] et [c], figurant dans nos calculs MCC, font référence aux trois couples de paramètres *ab initio* utilisés pour l’énergie de migration et de la mise en solution de l’oxygène dans le nickel (Cf. au texte du paragraphe 3.4.5). D’autres résultats théoriques de type dynamique moléculaire (DM) de Garruchet et al. [13] et *ab initio* de Nam et al., ainsi que d’autres mesures expérimentales [103, 104, 106–108] sont aussi présentés.

diminution des énergies de formation des agrégats V_m , suggérant que la présence d’oxygène, en solution dans la matrice, facilite le processus de ségrégation de lacunes dans le système.

Par ailleurs, dans l’étude de la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n , nous avons montré que les agrégats V_1 et V_2 peuvent capturer ou piéger jusqu’à quatorze et vingt deux atomes d’oxygène respectivement. Ce résultat original est mis en relation avec l’augmentation de la solubilité de l’oxygène dans le substrat. L’incorporation de cette grandeur physique, dans le taux d’oxydation, nous a permis de mettre en accord les résultats théoriques et expérimentaux relatifs au rôle joué par les lacunes dans le processus d’oxydation du substrat.

Pour s’assurer de la finesse des résultats obtenus dans le cadre de la statique moléculaire avec le potentiel ReaxFF, nous avons effectué une étude *ab initio* portant sur la stabilité des complexes V_1O_n et V_2O_n . La comparaison des résultats, obtenus avec les deux approches, nous

ont permis de valider l'utilisation du potentiel ReaxFF pour l'étude des systèmes de grande dimension où l'évolution qualitative des grandeurs physiques impliquées est recherchée. Pour une étude quantitative plus précise, ce même potentiel peut aussi servir à mettre en relief, dans ces systèmes, des configurations de plus basses énergies qui peuvent être ensuite affinées par des calculs *ab initio*.

Enfin, nous avons aussi présenté nos premiers résultats obtenus dans le cadre Monte-Carlo Cinétique concernant les coefficients de diffusion d'une monolacune, bilacune et l'oxygène dans le nickel. Ses résultats sont à considérer comme étant préliminaires du moment que plusieurs paramètres impliqués dans les simulations MCC méritent d'être affinés. Ainsi, des calculs de type *ab initio* sont actuellement en cours pour mieux calibrer les fréquences d'attaque relative à la diffusion d'une monolacune, bilacune, de l'oxygène et aussi de l'oxygène en présence de lacunes.

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons effectué des simulations numériques afin de comprendre, d'une part, le processus de la formation et de la stabilité des multi-lacunes dans le nickel massif, et d'autre part, d'évaluer les interactions de ces défauts avec l'oxygène en solution dans la matrice, ainsi que la diffusion de l'oxygène dans le Ni. Ce travail a été mené avec une approche théorique de type statique moléculaire implémentée dans le code de calcul LAMMPS. Le choix de ce code est motivé par le fait qu'il intègre la parallélisation (possibilité d'utilisation des ressources de la carte graphique) et qu'il offre une multitude de potentiels d'interactions de type EAM relatifs au nickel. Ce type de potentiel sont largement utilisés de nos jours par la communauté scientifique dans les simulations des métaux et de leurs alliages.

Pour valider ce potentiel EAM, nous avons effectué une série de tests afin de reproduire les différentes propriétés physiques du nickel en volume, à savoir le paramètre de maille d'équilibre, la stabilité relative des phases cristallines (cfc et cc), les constantes élastiques, le coefficient d'expansion thermique ainsi que l'énergie de formation d'une monolacune. Les résultats obtenus montrent que ce potentiel reproduit de bon résultats comparativement à d'autres travaux théoriques et expérimentaux, trouvés dans la littérature.

Par la suite, nous avons étudié la stabilité des différents agrégats de lacunes de taille allant de 1 à 19 lacunes dans le nickel dans l'état massif. En premier lieu, nous avons effectué des calculs à 0 K, visant principalement l'étude de la stabilité de ces défauts et leur influence sur les propriétés mécaniques du nickel solide. Les résultats obtenus montrent que la stabilité de ces différents agrégats de lacunes augmente avec de leur taille, et que les agrégats de lacunes s'agglomèrent préférentiellement dans des conformations tridimensionnelles. Par ailleurs, les calculs montrent que la présence des défauts à l'intérieur de la structure induit une diminution significative de la limite d'élasticité par rapport à celle de la structure parfaite. Ceci est mis en relation avec l'apparition des défauts étendus au niveau du l'emplacement de l'agrégat de lacunes à l'intérieur du système. En deuxième lieu, et afin de reproduire les conditions réelles d'usage de la structure, nous avons inclus dans notre étude, les effets de la contrainte

mécanique (uniaxiale et volumétrique) et de la température sur la stabilité de ces agrégats de lacunes. Nos résultats indiquent qu’une contrainte uniaxiale a pour effet de renforcer leur stabilité. Cela s’explique par l’augmentation des longueurs de liaison dans Ni-Ni sous cette contrainte et donc par une diminution de l’énergie de formation nécessaire à leur création. Quand le système est mis sous contrainte volumétrique, nous constatons que les énergies de formation et de liaison des agrégats présentent un comportement différent comparativement à celui constaté dans le cas de la contrainte uniaxiale : les énergies de formation augmentent au début du processus de la déformation et, à partir d’un certain taux de déformation, elles commencent à diminuer durant le reste du processus. Ce taux “limite” va en s’amenuisant avec l’augmentation de la taille de l’agrégat de lacunes. Cet effet est lié à la compétition de deux processus physiques : l’augmentations des liaisons Ni-Ni entraînent une diminution de l’énergie de formation, et une augmentation de l’énergie de surface des cavités induisant une élévation de l’énergie de formation. Enfin, nous avons étudié les profils de dissociation des agrégats de lacunes sous les effets des contraintes et de température. Dans les conditions étudiées, les résultats obtenus indiquent que tous les agrégats sont stables et présentent des probabilités de dissociation moins de 50% dans l’intervalle de températures de 300 à 900 K ; ils peuvent donc grossir par un mécanisme de capture d’autres lacunes. Ces résultats ont fait l’objet d’un article paru dans la revue Journal of computational of Materials Science [132].

Enfin, nous avons étudié l’interaction de l’oxygène avec les agrégats de lacunes en utilisant deux approches de calculs : (a) Semi-empirique avec le potentiel réactif ReaxFF, et (b) *Ab initio* en utilisant le code VASP. Nous avons essayé de répondre à deux questions importantes dans cette partie de notre travail. La première est de voir la nature des interactions entre l’oxygène et les agrégats de lacunes, ainsi que leur conséquence dans le processus de diffusion de l’oxygène dans le nickel. La deuxième, est de confronter les résultats issus du potentiel réactif ReaxFF à ceux obtenus avec une méthode plus précise, “*ab initio*”. Il est, en effet, essentiel d’avoir un potentiel fiable si nous voulons réaliser des simulations à grande échelle impliquant un nombre important d’atomes où les simulations de type *ab initio* sont très coûteuses en temps de calculs, dans des cas complexes, sont impossibles à réaliser. Les calculs ReaxFF et *ab initio* portant sur les énergies de liaison des complexes $V_m\text{-O}$ ($1 \leq m \leq 3$) montrent que ces complexes sont stables dans la matrice, et que cette stabilité augmente avec la dimension l’agrégat de lacunes V_m considérés. Ceci nous a permis de conclure que la présence de l’oxygène en solution, dans la matrice, facilite le formation des clusters V_m . Concernant l’étude des complexes $V_m\text{-O}_n$ ($1 \leq m \leq 2$), nos résultats obtenus avec le potentiel ReaxFF et *ab initio* montrent que les cavités formées par les clusters V_1 et V_2 constituent des zones privilégiées pour le piégeage de quatorze et vingt deux atomes d’oxygène respectivement. Par conséquent, nous avons déduit que la présence des agrégats V_1 et V_2 dans le

substrat, induirait une augmentation considérable d'un autre paramètre clé intervenant dans le taux d'oxydation, à savoir la solubilité de l'oxygène dans le nickel. Ces résultats nous ont permis d'expliquer les divergences constatées dans la littérature entre les prédictions expérimentales et les calculs théoriques concernant le rôle joué par les lacunes dans le processus d'oxydation du nickel. Les résultats obtenus dans cette étude ont aussi fait l'objet d'une publication internationale [133].

Dans ce même chapitre nous avons aussi discuté la fiabilité des résultats issus des calculs menés avec le potentiel ReaxFF et les calculs *ab initio*. Avec la comparaison des résultats obtenus dans les deux approches, nous montrons que, même si le potentiel ReaxFF ne donne pas des résultats en accord quantitatif avec la méthode *ab initio*, il peut être néanmoins utilisé pour des simulations à grande échelle lorsque nous cherchons seulement les évolutions qualitatives des grandeurs physiques impliquées dans les systèmes étudiés.

A la fin de ce chapitre, nous avons présenté les résultats préliminaires des simulations MCC relatives aux constantes de diffusion de la monolacune et de la bilacune, ainsi que la diffusion de l'oxygène atomique dans le nickel. Les résultats obtenus, pour les coefficients relatifs à la diffusion de la monolacune et la diffusion de l'oxygène interstitiel, montraient de bons accords avec les mesures expérimentales trouvées dans la littérature. Avec les paramètres *ab initio* utilisés, les coefficients de diffusion trouvés pour les bilacunes sont très faibles et ne peuvent donc pas expliquer la courbure de la droite d'Arrhenius relative à l'auto-diffusion dans le nickel. D'autres calculs *ab initio* sont actuellement en cours pour déterminer les fréquences d'attaque et les contributions entropiques pour la migration des bilacunes, ainsi que les complexes lacunes-oxygène.

Comme perspectives pour ce présent travail, nous projetons d'étendre nos calculs, à l'étude du processus de ségrégation de lacunes et de l'oxygène au niveau des joints de grains dans le nickel. Ceci nous aidera certainement à mieux comprendre l'enchaînement des étapes relatives à l'oxydation de nickel et ses alliages, comme elles sont évoquées dans [Introduction générale](#). Dans ce sens, d'autres calculs à différentes échelles de temps et d'espace, devront être menés :

- Au niveau des calculs *ab initio*, nos calculs consisteront dans un premier temps, à déterminer les configurations des joints de grains les plus stables.
- Au niveau de calculs de type dynamique moléculaire, comme déjà évoqué dans le le paragraphe [3.2.4.2.1](#), nous comptons raffiner l'implémentation du potentiel CTIP pour une

description optimale du comportement de l'oxygène en solution dans le nickel massif en présence de lacunes. Cette étude sera primordiale dans la mesure qu'elle sera exploitée dans l'étude *ab initio* indiquée ci-haut, pour la sélection des joints de gains de basse énergie.

- Au niveau des calculs Monte Carlo, il faudrait mener des calculs *ab initio* pour mieux calibrer les termes figurant dans les facteur pré-exponentiels relatifs à la diffusion des monolacunes, des bilacunes et de l'oxygène. Plus précisément, il s'agit ici de bien quantifier de point de vue *ab initio*, les contributions des facteurs entropiques et les fréquences d'attaques dans le terme pré-exponentiel.

Annexe A

Publication 1

Annexe A

Publication 2

Table des figures

1.1	Intégration de l'équation de mouvement suivant l'algorithme de Leapfrog [28] . .	9
1.2	Représentation schématique de la duplication de la boîte de simulation à deux dimensions. En appliquant les conditions aux limites périodiques, lorsque un atome (en gris) sort de la boîte principale, son image dans la cellule voisine (en rouge) se déplace de la même façon.	10
2.1	Énergie totale du système en fonction du paramètre de maille (Å) pour les deux phases cristallines CFC et CC du nickel massif.	27
2.2	Variation du paramètre de maille en fonction de la température en Kelvin. Les résultats expérimentaux de Suh et <i>al.</i> [87] sont donnés à titre de comparaison .	28
2.3	Densité volumique en fonction de temps de simulation en (ps)	29
2.4	Le cas réel d'un défaut (monolacune) dont on veut calculer l'énergie de formation (a). On isole une supercellule autour de ce défaut. Lors du calcul la supercellule est reproduite dans les trois directions de l'espace (b), ce qui amène à créer des images répliques.	31
2.5	Tests de convergence de l'énergie de formation en (eV) pour une monolacune et pour un agrégat de 19 lacunes en fonction de la taille de la boîte de simulation.	32
2.6	Les différentes conformations considérées pour chaque taille d'agrégat de lacunes V_n ($n = 2 - 6$).	34
2.7	Les conformations les plus stables obtenues pour quelques agrégats de taille $n = 2 - 15$ lacunes.	36
2.8	Énergies de formation et de liaison (en eV) par monolacune en fonction de la taille des agrégats de lacunes, allant de 1 à 19 lacunes.	37
2.9	Énergie de formation par monolacune (en eV) sous contrainte uni-axiale pour les différentes conformations de chaque agrégat de lacunes V_n ($n = 3 - 8$)	38
2.10	Énergie de formation par monolacune (en eV) des agrégats de lacunes de différentes tailles en fonction de la déformation uniaxiale.	39

2.11	Énergie de formation par monolacune (en eV) des agrégats de lacunes de différentes tailles en fonction de la déformation volumétrique	41
2.12	Énergie totale (en eV) et contrainte (en Gpa) pour un système contenant l'agrégat de taille 8 lacunes et pour un système parfait en fonction de la déformation uniaxiale ($\epsilon = \frac{L}{L_0} - 1$). L et L_0 sont respectivement la taille latérale de la boîte de simulation sous contrainte et en absence de contrainte.	42
2.13	Déformation et contrainte de rupture (en Gpa) en fonction du nombre de lacunes dans l'agrégat sous contrainte uniaxiale.	43
2.14	Paramètre de centrosymétrie autour d'un agrégat de 8 lacunes juste avant (a) et après (b) le point de rupture.	43
2.15	Énergie totale en (eV) et contrainte en (Gpa) pour le système contenant l'agrégat de taille 8 lacunes et pour un système parfait en fonction de la déformation volumétrique ($\epsilon = \frac{V}{V_0} - 1$). V et V_0 sont respectivement le volume de la boîte de simulation sous contrainte et en absence de contrainte.	44
2.16	Déformation et contrainte de rupture (en Gpa) en fonction du nombre de lacunes sous contrainte volumétrique.	45
2.17	Énergie libre de formation (en eV) pour chaque conformation de l'agrégat de 6 lacunes en fonction de la température	50
2.18	Les agrégats les plus stables, de taille allant de 3 à 6 lacunes, trouvés dans les travaux de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich et <i>al.</i> [18].	51
2.19	Énergie libre de formation par monolacune en (eV) à 300K en fonction de la taille des agrégats de lacunes.	52
2.20	Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes dans Ni à 300 K en fonction de la taille d'agrégat.	54
2.21	Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes dans Ni à 900 K en fonction de la taille d'agrégat.	55
2.22	Logarithme de la probabilité totale de dissociation P_{tot} des agrégats de lacunes à 300 K en fonction de la taille des agrégats. Dans le cas où la contrainte uniaxiale est appliquée de 0.04 selon l'axe z, et selon l'axe y	55
3.1	A gauche, figure expérimentale montrant la formation de cavité dans un film de nickel soumis à un processus d'oxydation (d'après [5]). A droite, figure illustrative montrant le transport d'oxygène par les lacunes dans un film de nickel oxydé (d'après [5]).	58
3.2	Figure illustrant la dispersion des énergies d'activation pour la diffusion d'oxygène dans le nickel rencontrées dans la littérature. La référence bibliographique relative à chaque mesure est indiquée dans le tableau 3.1.	61

3.3	Position du potentiel ReaxFF dans les modèles de chimie moléculaire (D'après [118]).	63
3.4	Énergie totale par atome en (Kcal/mol) en fonction du paramètre de maille en (Å) obtenue avec le potentiel ReaxFF.	64
3.5	Variation de l'énergie totale de la molécule d'oxygène en fonction de la longueur de liaison O-O.	65
3.6	Insertion de l'oxygène dans des positions interstitielles octaédrique et tétraédrique.	66
3.7	Représentation schématique des trois conformations considérées pour les agrégats de lacunes de taille allant de 1 à 3 lacunes. Les formes géométriques des cavités créées par les conformations les plus stables, sont présentées en rouge.	70
3.8	Variation de l'énergie de formation par monolacune en fonction de la taille de l'agrégat de lacunes pour des conformations les plus stables.	71
3.9	Représentation schématique des différentes positions de l'oxygène (en couleur bleu) dans des sites interstitiels et dans un site de substitution à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité formée par un agrégat de lacunes V_1 (a) V_2 (b) V_3 (c). Les atomes de nickel formant les cavités sont colorés en rouge.	73
3.10	Les positions non relaxées (UR) et relaxées (R) des oxygènes (en bleu) dans les cavités V_1 (a), V_2 (b) et V_3 (c). Les atomes de nickel formant les différentes cavités sont colorés selon leurs charges.	74
3.11	A gauche : schéma illustrant le processus de formation du complexe V_1O_1 à partir d'un atome d'oxygène provenant d'un site interstitiel octaédrique, situé loin de la cavité. A droite, représentation schématique des différents sites interstitiels à l'intérieur de la cavité V_1 . Les atomes de couleur bleu et vert font respectivement référence aux atomes d'oxygène dans les sites octaédrique et tétraédrique. Les atomes de nickel formant la cavité V_1 sont colorés en rouge.	77
3.12	(a) Les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. (b) l'évolution des énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène	78
3.13	En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. En bas de la figure, l'évolution des énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène	80

3.14	En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en couleur bleu) dans la cavité V_1 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charges. En bas de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_1O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène	81
3.15	Représentation schématique des sites interstitiels Oct ₁ et Oct ₂ situés à l'intérieur et au voisinage immédiat de la cavité V_2	82
3.16	En haut de la figure, les positions optimisées des oxygènes (en bleu) dans la cavité V_2 . Les atomes de Ni formant la paroi de la cavité sont colorés selon leurs charge. En bas de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène des complexes V_2O_n en fonction du nombre d'atomes d'oxygène.	83
3.17	En haut de la figure, les énergies de liaison par atome d'oxygène obtenues par calculs <i>ab initio</i> pour les complexes V_1O_n et, en bas de la figure, celles obtenues pour les complexes V_2O_n . Les résultats ReaxFF sont donnés à titre de comparaison.	86
3.18	Constante de diffusion d'une monolacune calculée par notre code et comparaison avec les résultats expérimentaux de Maier et <i>al.</i> [129] et de Bakker [78].	90
3.19	Le logarithme de la constante de diffusion D_{1v} (cm ² /s) en fonction de l'inverse de la température. Dans la boîte de légende, les exposants [1] et [2] figurant dans nos calculs MCC font référence aux deux couples de paramètres <i>ab initio</i> utilisés pour l'énergie de formation et de la migration de la monolacune (voir la figure 3.18). Les résultats théoriques de Mantina et <i>al.</i> [130] , de Hargather et <i>al.</i> [131] et expérimentaux de Maier et <i>al.</i> [129] et de Bakker [78] sont donnés à titre de comparaison.	91
3.20	A gauche de la figure, le coefficient de diffusion de la bilacune obtenus par simulation MCC. A droite de la figure, le rapport des coefficients de diffusion des bilacunes et les monolacune (D_{2v}/D_{1v}).	93
3.21	Évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'inverse de la température obtenus par simulation MCC. Dans la boîte de légende, les exposants [a], [b] et [c], figurant dans nos calculs MCC, font référence aux trois couples de paramètres <i>ab initio</i> utilisés pour l'énergie de migration et de la mise en solution de l'oxygène dans le nickel (Cf. au texte du paragraphe 3.4.5). D'autres résultats théoriques de type dynamique moléculaire (DM) de Garruchet et <i>al.</i> [13] et <i>ab initio</i> de Nam et <i>al.</i> , ainsi que d'autre mesures expérimentales [103,104,106–108] sont aussi présentés.	96

Liste des tableaux

2.1	Données théoriques de l'énergie de formation de la monolacune (ε_{1v}^F en eV) trouvées dans la littérature.	24
2.2	Valeurs théoriques des énergies de formation (ε_{2v}^F) et de liaison (ε_{2v}^B) d'une bilacune (en eV) issues de la littérature.	25
2.3	Données expérimentales des énergies de formation de la monolacune (ε_{1v}^F en eV) trouvées dans la littérature.	25
2.4	Données expérimentales des énergies de formation et de liaison d'une bilacune (en eV) dans le nickel issues de la littérature. avec un potentiel d'interaction interatomique EAM	26
2.5	Propriétés physiques du nickel massif obtenues dans cette étude avec le potentiel EAM [24]. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison	30
2.6	Énergies de formation ε_{nv}^F et de liaison ε_{nv}^B pour différentes conformations de chaque taille d'agrégat de lacunes V_n . X_{pnn} représente le nombre (X) et le type de liaisons (pnn) entre les monolacunes formant les amas.	35
2.7	Énergies de formation (ε_{nv}^F), énergies libre de formation (A_{nv}^F) et entropies de formation (S_{nv}^F) des agrégats de lacunes V_n (n allant de 1 à 6) pour différentes températures	49
2.8	Les énergies de formation ε_{nv}^F , de liaison ε_{nv}^B et entropies de formation S_{nv}^F/k_B des agrégats de lacunes obtenues à T=0 K dans les conformations les plus stables (Cf. à la figure 2.7) . Une comparaison est faite avec les résultats antérieurs de Lam et Dagens [15] et de Nemirovich <i>et al.</i> [18] obtenus pour la V_3 dans conformation tétraédrique (figure 2.18 -3v), et V_4 dans une conformation diamant (figure 2.18 -4v). Pour les agrégats V_5 et V_6 , les conformations correspondantes sont reproduites dans les figures 2.18 -5v et 2.18 -6v, respectivement.	50
2.9	Logarithme de la probabilité totale de la dissociation P_{tot} et le facteur géométrique g_{nv} pour différentes conformations de chaque taille d'agrégat allant de 2 à 6 lacunes	53

3.1	Énergies d'activation pour la diffusion d'oxygène dans Ni relevées dans la littérature.	60
3.2	Stabilité relative et distance de liaison d_{Ni-O} de l'oxygène dans les sites interstitiels octaédrique et tétraédrique.	66
3.3	Énergies de formation $\varepsilon_{V_m}^f$ et de liaison $\varepsilon_{V_m}^b$ par monolacune (en eV) de chaque agrégat de taille V_m obtenues avec les deux supercellules contenant 256 et 32000 atomes. X_{pnn} représente le nombre de liaisons (X) et le type de voisin (p) entre les monolacunes formant les agrégats. D'autres travaux théoriques et expérimentaux sont donnés à titre de comparaison.	70
3.4	Énergies de liaison en (eV) de l'oxygène avec les agrégats de lacunes V_m dans les différentes positions interstitielles et de substitution, à l'intérieur et à l'extérieur de la cavité V_m , avant et après la relaxation.	75

Bibliographie

- [1] K. Ono, R. Sakamoto, T. Muroga, and N. Yoshida, “*Dynamical process of defects clustering in nickel under low energy hydrogen ion irradiation*”, Journal of Nuclear Materials, vol. 233-237, Part 2, pp. 1040 – 1044, 1996.
- [2] Y. Kraftmakher, “*Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals*”, Physics Reports, vol. 299, pp. 79–188, 1998.
- [3] M. Kiritani, “*Similarity and difference between fcc, bcc and hcp metals from the view point of point defect cluster formation*”, Journal of Nuclear Materials, vol. 276, pp. 41–49, 2000.
- [4] F. N. Rhines and P. J. Wray, “*Investigation of the intermediate temperature ductility minimum in metals*”, Transactions of the American Society of Metals Quarterly, vol. 54, pp. 117 –128, 1961.
- [5] S. Pérusin, *Conséquences de l’oxydation haute température sur l’injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques*, Thèse de doctorat, November 2004.
- [6] S. Perusin, B. Viguier, D. Monceau, L. Ressier, and E. Andrieu, “*Injection of vacancies at metal grain boundaries during the oxidation of nickel*”, Acta Materialia, vol. 52, pp. 5375–5380, 2004.
- [7] G. Gibbs and R. Hales, “*The influence of metal lattice vacancies on the oxidation of high temperature materials*”, Corrosion Science, vol. 17, pp. 487–507, 1977.
- [8] E. H. Megchiche, *Etude théorique de la migration de lacunes et de l’oxygène interstitiel dans le nickel solide soumis à un processus d’oxydation*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2007.
- [9] C. Mijoule, E. H. Megchiche, E. Andrieu, and D. Monceau, “*First-principle calculation of monovacancy and divacancy interactions with atomic oxygen in nickel : thermal expansion effects*”, Defect and Diffusion Forum, vol. 289-292, pp. 747–753, 2009.

- [10] H. O. Nam, I. S. Hwang, K. H. Lee, and J. H. Kim, “*A first-principles study of the diffusion of atomic oxygen in nickel*”, Corrosion Science, vol. 75, pp. 248 – 255, 2013.
- [11] 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, 2014.
- [12] V. Alexandrov, M. L. Sushko, D. K. Schreiber, S. M. Bruemmer, and K. M. Rosso, “*Ab initio modeling of bulk and intragranular diffusion in Ni alloys*”, The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 6, pp. 1618–1623, 2015.
- [13] 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, pp. 439–442, 2010.
- [14] C. Zou, Y. K. Shin, A. C. van Duin, H. Fang, and Z.-K. Liu, “*Molecular dynamics simulations of the effects of vacancies on nickel self-diffusion, oxygen diffusion and oxidation initiation in nickel, using the reaxFF reactive force field*”, Acta Materialia, vol. 83, pp. 102–112, 2015.
- [15] N. Q. Lam and L. Dagens, “*Calculations of the properties of single and multiple defects in nickel*”, Journal of Physics F : Metal Physics, vol. 16, p. 1373, 1986.
- [16] A. A. Vasilyev, V. V. Sirotinkin, and A. I. Melker, “*Small vacancy clusters in nickel*”, physica status solidi (b), vol. 131, pp. 537–544, 1985.
- [17] R. Nishiguchi and Y. Shimomura, “*Computer simulation of the clustering of small vacancies in nickel*”, Computational Materials Science, vol. 14, pp. 91–96, 1999.
- [18] L. Y. Nemirovich-Danchenko, A. G. Lipnitskii, and S. E. Kul’kova, “*Vacancies and their complexes in fcc metals*”, Physics of the Solid State, vol. 49, pp. 1079–1085, 2007.
- [19] R. A. Johnson, “*Calculations of small vacancy and interstitial clusters for an fcc lattice*”, Physical Review, vol. 152, pp. 629–634, 1966.
- [20] 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, vol. 74, p. 064111, 2006.
- [21] 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, vol. 22, p. 485502, 2010.

- [22] S. Plimpton, “*Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*”, Journal of Computational Physics, vol. 117, pp. 1–19, 1995.
- [23] S. M. Foiles, “*Calculation of the surface segregation of ni-cu alloys with the use of the embedded-atom method*”, Physical Review B, vol. 32, pp. 7685–7693, 1985.
- [24] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “*Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*”, Physical Review B, vol. 33, pp. 7983–7991, 1986.
- [25] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “*Phase transition for a hard sphere system*”, The Journal of Chemical Physics, vol. 27, pp. 1208–1209, 1957.
- [26] L. Verlet, “*Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*”, Physical Review, vol. 159, pp. 98–103, 1967.
- [27] L. Verlet, “*Computer "experiments" on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions*”, Physical Review, vol. 165, pp. 201–214, 1968.
- [28] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer simulation using particles*, McGraw Hill Book Company, 1981.
- [29] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “*A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters*”, The Journal of Chemical Physics, vol. 76, pp. 637–649, 1982.
- [30] M. S. Daw and M. I. Baskes, “*Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals*”, Physical Review Letters, vol. 50, pp. 1285–1288, Apr 1983.
- [31] M. S. Daw and M. I. Baskes, “*Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*”, Physical Review B, vol. 29, pp. 6443–6453, 1984.
- [32] M. Born and J. Oppenheimer, “*Zur quantentheorie der molekeln*”, Annals of Physics, vol. 87, p. 457, 1927.
- [33] D. R. Hartree, “*The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods*”, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24, pp. 89–110, 1 1928.
- [34] V. Fock, “*Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems*”, Zeitschrift für Physik, vol. 61, pp. 126–148, 1930.

- [35] V. Fock, “*Selfconsistent field mit austausch für Natrium*”, Zeitschrift für Physik, vol. 62, pp. 795–805, 1930.
- [36] P. Hohenberg and W. Kohn, “*Inhomogeneous electron gas*”, Physical Review, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [37] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “*Special points for brillouin-zone integrations*”, Physical Review B, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [38] U. von Barth and C. D. Gelatt, “*Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations*”, Physical Review B, vol. 21, pp. 2222–2228, Mar 1980.
- [39] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “*Norm-conserving pseudopotentials*”, Physical Review Letters, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [40] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “*Pseudopotentials that work : From H to Pu*”, Physical Review B, vol. 26, pp. 4199–4228, 1982.
- [41] N. Troullier and J. L. Martins, “*Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization*”, Physical Review B, vol. 43, pp. 8861–8869, 1991.
- [42] D. Vanderbilt, “*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*”, Physical Review B, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [43] P. E. Blöchl, “*Projector augmented-wave method*”, Physical Review B, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [44] G. Kresse and J. Hafner, “*Ab initio molecular dynamics for liquid metals*”, Physical Review B, vol. 47, pp. 558–561, 1993.
- [45] G. Kresse and J. Hafner, “*Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements*”, Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 6, p. 8245, 1994.
- [46] G. Kresse and J. Furthmüller, “*Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*”, Physical Review B, vol. 54, pp. 11169–11186, 1996.
- [47] G. Kresse and D. Joubert, “*From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*”, Physical Review B, vol. 59, pp. 1758–1775, 1999.
- [48] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “*Ground state of the electron gas by a stochastic method*”, Physical Review Letters, vol. 45, pp. 566–569, 1980.

- [49] J. P. Perdew and A. Zunger, “*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*”, Physical Review B, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [50] J. P. Perdew and Y. Wang, “*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*”, Physical Review B, vol. 45, pp. 13244–13249, 1992.
- [51] E. R. Davidson, “*The iterative calculation of a few of the lowest eigenvalues and corresponding eigenvectors of large real-symmetric matrices*”, Journal of Computational Physics, vol. 17, pp. 87–94, 1975.
- [52] E. R. Davidson, “*Super-matrix methods*”, Computer Physics Communications, vol. 53, pp. 49–60, 1989.
- [53] R. P. Feynman, “*Forces in molecules*”, Physical Review, vol. 56, pp. 340–343, 1939.
- [54] W. Press, P. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling, *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press, New York, 1986.
- [55] X. Zhang and G. Lu, “*Electronic origin of void formation in fcc metals*”, Physical Review B, vol. 77, p. 174102, 2008.
- [56] U. Klemradt, B. Drittler, T. Hoshino, R. Zeller, P. H. Dederichs, and N. Stefanou, “*Vacancy-solute interactions in Cu, Ni, Ag, and Pd*”, Physical Review B, vol. 43, p. 9487, 1991.
- [57] A. Metsue, A. Oudriss, J. Bouhattate, and X. Feaugas, “*Contribution of the entropy on the thermodynamic equilibrium of vacancies in nickel*”, The Journal of Chemical Physics, vol. 140, 2014.
- [58] B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning, and M. Asta, “*Vacancy formation energies in metals : A comparison of MetaGGA with LDA and GGA exchange-correlation functionals*”, Computational Materials Science, vol. 101, pp. 96 – 107, 2015.
- [59] X. W. Zhou and H. N. G. Wadley, “*A charge transfer ionic-embedded atom method potential for the O-Al-Co-Ni-Fe*”, Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 17, p. 3619, 2005.
- [60] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, J.-S. Filhol, and M. N. Neurock, “*Modified charge transfer-embedded atom method potential for metal/metal oxide systems*”, Physical Review B, vol. 69, p. 035402, 2004.
- [61] L. Dagens, “*Simple approximations for the electronic structure of liquid metals*”, Journal of Physics F : Metal Physics, vol. 15, p. 2121, 1985.

- [62] M. García Ortega, S. Ramos de Debiaggi, and A. Monti, “*Self-diffusion in fcc metals : Static and dynamic simulations in aluminium and nickel*”, *physica status solidi (b)*, vol. 234, pp. 506–521, 2002.
- [63] Y. Shimomura, “*Point defects and their clusters in f.c.c. metals studied by computer simulations*”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, pp. 139 – 151, 1997.
- [64] M. I. Baskes, “*Determination of modified embedded atom method parameters for nickel*”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 50, pp. 152–158, 1997.
- [65] J. Wolff, M. Franz, J.-E. Kluin, and D. Schmid, “*Vacancy formation in nickel and α -nickel-carbon alloy*”, *Acta Materialia*, vol. 45, pp. 4759–4764, 1997.
- [66] K. G. Lynn, C. L. Snead Jr, and J. J. Hurst, “*Positron lifetime studies of pure Ni from 4.2 to 1700K*”, *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 10, p. 1753, 1980.
- [67] K. Maier, M. Peo, B. Saile, H. Schaefer, and A. Seeger, “*High-temperature positron annihilation and vacancy formation in refractory metals*”, *Philosophical Magazine A*, vol. 40, pp. 701–728, 1979.
- [68] S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa, and M. Doyama, “*Studies of defects at thermal equilibrium and melting in Cu and Ni by positron annihilation*”, *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 7, p. 1403, 1977.
- [69] H.-E. Schaefer, “*Investigation of thermal equilibrium vacancies in metals by positron annihilation*”, *physica status solidi (a)*, vol. 102, pp. 47–65, 1987.
- [70] S. Y. Glazkov, “*Formation of point-defects and thermo-physical properties of nickel at high-temperatures*”, *High Temperature*, vol. 25, p. 51, 1987.
- [71] W. Schüle and R. Scholz, “Point defects and defect interactions in metals.” (J. Takamura, M. Doyama, et M. Kiritani (Univ. Tokyo Press, Tokyo)), p. 257, 1982.
- [72] H. Mughrabi and A. Seeger, “*The study of defects in quenched nickel*”, *physica status solidi (b)*, vol. 19, pp. 251–262, 1967.
- [73] T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, “*Vacancy-formation energies for fcc and bcc transition metals*”, *Physical Review B*, vol. 51, pp. 9526–9532, 1995.
- [74] U. Krause, J. P. Kuska, and R. Wedell, “*Monovacancy formation energies in cubic crystals*”, *physica status solidi (b)*, vol. 151, pp. 479–494, 1989.
- [75] V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, “*Thermodynamical and structural properties of fcc transition metals using a simple tight-binding model*”, *Philosophical Magazine A*, vol. 59, pp. 321–336, 1989.

- [76] A. Ghorai, “*Calculation- of some defect parameters in F.C.C. metals*”, *physica status solidi (b)*, vol. 167, pp. 551–560, 1991.
- [77] B.-J. Lee, J.-H. Shim, and M. I. Baskes, “*Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method*”, *Physical Review B*, vol. 68, p. 144112, 2003.
- [78] H. Bakker, “*A curvature in the $\ln D$ versus $1/T$ plot for self-diffusion in nickel at temperatures from 980 to 1400°C*”, *physica status solidi (b)*, vol. 28, pp. 569–576, 1968.
- [79] L. J. Munro and D. J. Wales, “*Rearrangements of bulk face-centred-cubic nickel modelled by a sutton[ndash]chen potential*”, *Faraday Discussions*, vol. 106, pp. 409–423, 1997.
- [80] M. S. Daw, “*Model of metallic cohesion : The embedded-atom method*”, *Physical Review B*, vol. 39, pp. 7441–7452, 1989.
- [81] M. I. Baskes and C. F. Melius, “*Pair potentials for fcc metals*”, *Physical Review B*, vol. 20, p. 3197, 1979.
- [82] H. Schultz and P. Ehrhart, *Atomic Defects in Metals*, (H. Ullmaier, Landolt-Börnstein, New series, Group III (Springer, Berlin)), 1991.
- [83] Landolt-Börnstein, *Atomic Point Defects in Metals*, vol. 25. Crystal and Solid State Physics (H. Ullmaier, Springer-Verlag, Berlin), 1991.
- [84] C. Kittel, *Physique de l’Etat Solide*, Dunod, Paris, 1998.
- [85] S. Nose, “*A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, 1984.
- [86] W. G. Hoover, “*Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions*”, *Physical Review A*, vol. 31, pp. 1695–1697, 1985.
- [87] I.-K. Suh, H. Ohta, and Y. Waseda, “*High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction*”, *Journal of Materials Science*, vol. 23, pp. 757–760, 1988.
- [88] O. A. DABAR, *Etude des processus de corrosion du nickel par dynamique moléculaire avec un potentiel réactif ReaxFF*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2012.
- [89] T. L. Grobstein, S. Sivashankaran, G. Welsch, N. Panigrahi, J. McGervey, and J. W. Blue, “*Fatigue damage accumulation in nickel prior to crack initiation*”, *Materials Science and Engineering : A*, vol. 138, no. 2, pp. 191 – 203, 1991.

- [90] A. Stukowski, “*Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito the open visualization tool*”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 1, p. 015012, 2010.
- [91] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton, “*Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation*”, *Physical Review B*, vol. 58, pp. 11085–11088, Nov 1998.
- [92] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, “*Universal features of the equation of state of solids*”, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 1, p. 1941, 1989.
- [93] Q. Peng, X. Zhang, and G. Lu, “*Structure, mechanical and thermodynamic stability of vacancy clusters in Cu*”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, p. 055009, 2010.
- [94] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations : from Algorithms to Applications*, Academic Press, 2002.
- [95] A. Barducci, G. Bussi, and M. Parrinello, “*Well-tempered metadynamics : A smoothly converging and tunable free-energy method*”, *Physical. Review. Letters*, vol. 100, p. 020603, 2008.
- [96] M. de Koning, S. Ramos de Debiaggi, and A. M. Monti, “*Vacancy-formation thermodynamics in aluminium and nickel : a computational study*”, in *Defects and Diffusion in Metals, 2003*, vol. 224 of *Defect and Diffusion Forum*, pp. 59–74, Trans Tech Publications, 2003.
- [97] S. M. Foiles, “*Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids*”, *Physical Review B*, vol. 49, pp. 14930–14938, 1994.
- [98] K. M. Carling, G. Wahnström, T. R. Mattsson, N. Sandberg, and G. Grimvall, “*Vacancy concentration in Al from combined first-principles and model potential calculations*”, *Physical Review B*, vol. 67, p. 054101, 2003.
- [99] Y. Mishin, M. R. Sorensen, and A. F. Voter, “*Calculation of point-defect entropy in metals*”, *Philosophical Magazine A*, vol. 81, pp. 2591–2612, 2001.
- [100] G. Grimvall, *Thermophysical Properties of Materials*, Amsterdam : Elsevier, 1999.
- [101] J. Jin Kim, S. Hun Shin, J. Ang Jung, K. Joon Choi, and J. Hyun Kim, “*First-principles study of interstitial diffusion of oxygen in nickel chromium binary alloy*”, *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 13, 2012.

- [102] 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, vol. 19, p. 296201, 2007.
- [103] C. B. Alcock and P. B. Brown, “*physicochemical factors in the dissolution of thoria in solid nickel*”, Metal Science, vol. 3, p. 116, 1969.
- [104] R. Barlow and P. J. Grundy, “*The determination of the diffusion constants of oxygen in nickel and α -iron by an internal oxidation method*”, Journal of Materials Science, vol. 4, no. 9, pp. 797–801, 1969.
- [105] S. Goto, K. Nomaki, and S. Koda, “*Internal oxidation of nickel alloys containing a small amount of chromium*”, The Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 31, pp. 600–606, 1967.
- [106] S. P. Zholobov and M. D. Malev, “*Diffusion of oxygen in a metal in electron bombardment of the surface*”, Soviet Physics Technical Physics, vol. 16, pp. 488–494, 1971.
- [107] R. A. Kerr Thèse de doctorat, The ohio State University, Columbus ; OH, USA, 1972.
- [108] J.-W. Park and C. J. Altstetter, “*The diffusion and solubility of oxygen in solid nickel*”, Metallurgical Transactions A, vol. 18, pp. 43–50, 1987.
- [109] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, “*Reaxff : a reactive force field for hydrocarbons*”, The Journal of Physical Chemistry A, vol. 105, pp. 9396–9409, 2001.
- [110] A. C. Van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard, “*ReaxFF_{SiO} Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems*”, The Journal of Physical Chemistry A, vol. 107, pp. 3803–3811, 2003.
- [111] Q. Zhang, T. Cagin, A. van Duin, W. A. Goddard III, Y. Qi, and L. G. Hector, “*Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/ α - Al₂O₃ interface*”, Physical Review B, vol. 69, p. 045423, 2004.
- [112] J. E. Mueller, A. C. van Duin, and W. A. Goddard III, “*Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel*”, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, pp. 4939–4949, 2010.
- [113] O. Assowe, O. Politano, V. Vignal, P. Arnoux, B. Diawara, O. Verners, and A. C. T. van Duin, “*Reactive molecular dynamics of the initial oxidation stages of Ni(111) in pure water : Effect of an applied electric field*”, The Journal of Physical Chemistry A, vol. 116, pp. 11796–11805, 2012.

- [114] T. Pan, “*Quantum chemistry-based study of iron oxidation at the iron-water interface : An X- ray analysis aided study*”, Chemical Physics Letters, vol. 511, pp. 315–321, 2011.
- [115] G. C. Abell, “*Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding*”, Physical Review B, vol. 31, pp. 6184–6196, 1985.
- [116] D. W. Brenner, “*Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films*”, Physical Review B, vol. 42, pp. 9458–9471, 1990.
- [117] J. Tersoff, “*Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon*”, Physical Review Letters, vol. 61, pp. 2879–2882, 1988.
- [118] A. C. Van Duin, *ReaxFF User Manual*, , materials and process simulation center beckman institute (139-74) ed., December 2002.
- [119] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectrum and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979.
- [120] S. Li, X. Xue, P. Li, X. Li, and Y. Jia, “*First-principles studies on the adsorption of molecular oxygen on Ba(110) surface*”, Physics Letters A, vol. 352, pp. 526–530, 2006.
- [121] W. Wycisk and M. Feller-Kniepmeier, “*Quenching experiments on high-purity nickel*”, physica status solidi (a), vol. 37, pp. 183–191, 1976.
- [122] A. Caplain Thèse de doctorat, Université Scientifique de Grenoble, 1978.
- [123] G. Neumann and V. Tölle, “*Monovacancy and divacancy contributions to self-diffusion in face-centred cubic metals reanalysis for copper, silver, gold, nickel and platinum*”, Philosophical Magazine A, vol. 54, no. 5, pp. 619–629, 1986.
- [124] H. Mehrer, “*Atomic jump processes in self-diffusion*”, Journal of Nuclear Materials, vol. 69, pp. 38 – 60, 1978.
- [125] Y. Wang and J. P. Perdew, “*Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling*”, Physical Review B, vol. 44, pp. 13298–13307, 1991.
- [126] A. Bortz, M. Kalos, and J. Lebowitz, “*A new algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems*”, Journal of Computational Physics, vol. 17, no. 1, pp. 10 – 18, 1975.
- [127] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “*Equation of state calculations by fast computing machines*”, The Journal of Chemical Physics, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.

- [128] H. P. Scholz, *Mesures des concentrations de lacunes dans le nickel et ses alliages avec la méthode de la dilatométrie différentielle*, Thèse de doctorat, University of Gottingen, 2001.
- [129] K. Maier, H. Mehrer, E. Lessmann, and W. Schüle, “Self-diffusion in nickel at low temperatures”, *physica status solidi (b)*, vol. 78, pp. 689–698, 1976.
- [130] M. Mantina and T. P. S. University, *A First-principles Methodology for Diffusion Coefficients in Metals and Dilute Alloys*, Pennsylvania State University, 2008.
- [131] C. Z. Hargather, S.-L. Shang, Z.-K. Liu, and Y. Du, “A first-principles study of self-diffusion coefficients of fcc ni”, *Computational Materials Science*, vol. 86, pp. 17 – 23, 2014.
- [132] K. Lounis, H. Zenia, E. Megchiche, and C. Mijoule, “Stability of vacancy clusters in nickel : A molecular statics study”, *Computational Materials Science*, vol. 118, pp. 279 – 287, 2016.
- [133] H. Zenia, K. Lounis, E. Megchiche, and C. Mijoule, “Stability of vacancy-oxygen complexes in bulk nickel : Atomistic and ab initio calculations”, *Computational Materials Science*, vol. 124, pp. 428 – 437, 2016.