



HAL
open science

Transfert d'échelle dans la modélisation thermodynamique et cinétique des alliages

Thomas Garnier

► **To cite this version:**

Thomas Garnier. Transfert d'échelle dans la modélisation thermodynamique et cinétique des alliages. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT: 2012PA112336 . tel-00855614

HAL Id: tel-00855614

<https://theses.hal.science/tel-00855614>

Submitted on 29 Aug 2013

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

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

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PARIS SUD

Spécialité : PHYSIQUE
École doctorale 107 : Physique de la Région Parisienne

présentée par
Thomas GARNIER

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD

**Transfert d'échelle
dans la modélisation thermodynamique et
cinétique des alliages**



Thèse soutenue le 7 décembre 2012 devant un jury composé de :

Pascal BELLON	Examineur
Alphonse FINEL	Directeur de thèse
Alexandre LEGRIS	Examineur
Maylise NASTAR	Examinatrice
Pär OLSSON	Rapporteur
Mathis PLAPP	Rapporteur
Robert TÉTOT	Examineur

Table des matières

Introduction	11
1 Simulation de transformations de phase diffusives par la méthode de Monte Carlo cellulaire cinétique	14
1.1 Méthodes de simulation numérique de cinétiques de transformation de phase diffusives	14
1.1.1 Simulation Monte Carlo atomique cinétique	15
1.1.1.1 Principe	15
1.1.1.2 Description du système à l'échelle atomique	18
1.1.2 Modèles continus	19
1.1.2.1 Simulations en champ moyen	20
1.1.2.2 La Thermodynamique des Processus Irréversibles	21
1.1.2.3 DICTRA	21
1.1.2.4 Simulations en Champ de Phase	22
1.1.3 Simulation Monte Carlo Multi-échelles	24
1.1.3.1 Simulations Monte Carlo avec transformée en ondelettes de l'Hamiltonien	25
1.1.3.2 Méthode <i>Coarse Grained Monte Carlo</i>	26
1.1.3.3 Méthode τ - <i>leap</i>	27
1.2 Développement d'une méthode Monte Carlo cinétiques à l'échelle cellulaire	28
1.2.1 Description du système	28
1.2.2 Echanges entre cellules quasi infinies	29
1.2.3 Traitement phénoménologique de la discrétisation des lacunes	31
1.2.3.1 Corrélations cinétiques dans le mécanisme lacunaire	32
1.2.3.2 Modèles de transition CKMC	33
1.3 Simulations CKMC	36
1.3.1 Système de référence	37
1.3.1.1 Description à l'échelle atomique	37
1.3.1.2 Description à l'échelle mésoscopique	37
1.3.2 Reproduction des propriétés cinétiques macroscopiques par simulation CKMC	39
1.3.2.1 Mesure de la matrice d'Onsager par simulation CKMC	39
1.3.2.2 Effets cinétiques de taille finie	39

1.3.3	Naissance et mort d'un précipité	42
1.3.3.1	Dissolution d'un précipité	43
1.3.4	Précipitation	43
1.3.4.1	Précipitation dans un alliage faiblement sursaturé	44
1.3.4.2	Régime de décomposition spinodale	49
1.3.4.3	Précipité dans une solution sursaturée	52
1.4	Conclusion	57
2	Construction des grandeurs thermodynamiques à l'échelle mésoscopique à partir de l'échelle atomique	60
2.1	Approche analytique de la thermodynamique : la méthode du champ moyen	61
2.1.1	Principe du champ moyen et approximation de Bragg Williams	61
2.1.1.1	Fonction de partition du système d'Ising dans l'approximation de Bragg Williams	61
2.1.1.2	Approche variationnelle	62
2.1.2	La méthode de variation d'amas (CVM)	63
2.1.3	Avantages et limitations	64
2.2	Paramétrisation numérique des propriétés thermodynamiques des simulations CKMC	65
2.2.1	Description de l'énergie par une fonctionnelle mésoscopique	65
2.2.2	Paramétrisation de la fonctionnelle d'énergie et simulation mésoscopique thermodynamique	66
2.2.3	Article	67
2.3	Commentaires	80
3	Construction des grandeurs cinétiques à l'échelle macroscopique à partir de l'échelle atomique	81
3.1	La matrice d'Onsager	81
3.1.1	Description macroscopique de la cinétique	82
3.1.1.1	Thermodynamique des processus irréversibles	82
3.1.1.2	Diffusion lacunaire dans un alliage sur réseau	84
3.1.2	Description atomique de la cinétique des alliages	86
3.1.2.1	Equation Maître	86
3.1.2.2	Description des alliages : cas limites usuels et description complète	87
3.1.3	Méthodes de calcul de la matrice d'Onsager	92
3.1.3.1	Théorie de la réponse linéaire	92
3.1.3.2	Path Probability Method	93
3.1.3.3	La méthode du Champ Moyen Auto-Cohérent (SCMF)	94
3.1.3.4	Simulation Monte Carlo Atomique	95
3.1.3.5	Commentaires	96
3.1.4	Conclusion	97
3.2	Calcul systématique par la méthode SCMF	97
3.2.1	Généralisation de la formulation de la méthode SCMF	98
3.2.1.1	Formalisme hors équilibre	98

3.2.1.2	Equation des moments	100
3.2.1.3	Résolution formelle pour un système anisotrope	101
3.2.1.4	Commentaires	104
3.2.2	Description des fréquences de saut	105
3.2.2.1	Nomenclature des fréquences	106
3.2.2.2	Approximation statistique	109
3.2.3	Performances numériques	110
3.3	Effet des approximations de la méthode SCMF sur des modèles cinétiques simples.	111
3.3.1	Approximation statistique	111
3.3.1.1	Effet sur un alliage dilué	112
3.3.1.2	Effet sur un alliage concentré	114
3.3.2	Effet de la portée des interactions effectives	116
3.3.2.1	Calculs analytiques explicites	119
3.3.2.2	Applications à des calculs DFT pour des alliages réels.	121
3.3.2.3	Calcul implicite complet des interactions effectives de paire	127
3.3.3	Conclusion	129
3.4	Application de modèles cinétiques avancés à des alliages réels	130
3.4.1	Au-delà des interactions entre sites premiers voisins	130
3.4.1.1	Fréquences mises en jeu	131
3.4.1.2	Application aux alliages Ni(Cr) et Ni(Fe)	131
3.4.1.3	Application à l'alliage Fe(Cu)	134
3.4.1.4	Discussion	135
3.4.2	Alliage Ni(Si) sous contrainte	137
3.4.2.1	Modèle cinétique d'une structure FCC soumise à une contrainte biaxiale	137
3.4.2.2	Effet d'une contrainte biaxiale sur la matrice d'Onsager de l'alliage Ni(Si)	142
3.4.2.3	Conclusion	143
	Conclusion	146
	Annexes	149
	A Réduction à gros grains de l'équation maîtresse	150
	B Correction des effets cinétiques de taille finie	153
	C Eléments de calcul de la matrice d'Onsager pour un alliage FCC	155
C.1	Alliage BCC avec interactions entre sites premiers, second et troisièmes voisins	155
C.2	Alliage FCC avec interactions entre sites premiers voisins	158

D	Structure du code	162
E	Calcul CVM d'une exponentielle	165
F	Symétrie de la matrice d'Onsager dans le calcul de Lidiard	168
G	Calcul DFT des fréquences de saut de Ni(Si) sous contrainte	170
	Bibliographie	170

Table des figures

1.1	Cellule BCC	38
1.2	Effet de la lacune sur l'énergie locale	39
1.3	Matrice d'Onsager simulé en CKMC concentré	40
1.4	0-correction dans les simulations CKMC	41
1.5	Dissolution de précipité à $T = 1.5T_c$ - distribution de cellules	44
1.6	Dissolution de précipité à $T = 1.5T_c$ - coupes	45
1.7	Dissolution de précipité à $T = 0.8T_c$	46
1.8	Simulation de précipitation à $c = 8\%$ et $T = 0.6T_c$ - distribution de cellules	47
1.9	Simulation de précipitation à $c = 8\%$ et $T = 0.6T_c$ - coupes	48
1.10	Simulation de précipitation à $c = 8\%$ et $T = 0.6T_c$ - distributions cumulées	50
1.11	Décomposition spinodale : Distribution de cellules	51
1.12	Décomposition spinodale : coupes transverses	52
1.13	Evolution d'un précipité dans une matrice sursaturée à $T = 0.6T_c$	53
1.14	Evolution d'un précipité dans une matrice sursaturée à $T = 0.6T_c$ - Distribution des atomes	54
1.15	Précipité dans une solution sursaturée à $T = 0.9T_c$ - coupe	56
1.16	Précipité dans une solution sursaturée à $T = 0.9T_c$ - distribution des cellules	57
2.1	Spectre de fluctuation	80
3.1	Modèle à 5 fréquences	88
3.2	Diffusion normale à la force motrice	105
3.3	Diffusion normale à la force motrice	106
3.4	Nomenclature de l'alliage dilué	107
3.5	Nomenclature de l'alliage concentré	108
3.6	Effet de l'approximation statistique sur un alliages sans interaction lacune-atomes	113
3.7	Effet de l'approximation statistique sur un alliages BCC sans interaction lacune-atomes	115
3.8	Matrice d'Onsager d'un alliage avec interaction lacune soluté, obtenue par simulations AKMC et par calculs SCMF dans l'approximation de point et de paire	117

3.9	Matrice d'Onsager d'un alliage sur réseau FCC	118
3.10	Représentation dans un alliage FCC des 5 classes de symétries correspondant à l'approximation de seconde coquille.	119
3.11	Représentation des 21 classes de symétries employées dans le calcul SCMF le plus étendu.	121
3.12	Convergence de L_{AA} dans la limite dilué : AKMC et SCMF	122
3.13	Vent de lacune de Al(Mg), Al(Si),Ni(Fe) et Ni(Cr)	124
3.14	Vent de lacune de Al(Cu) et Ni(Si)	125
3.15	Organisation des fréquences par coquille de solvation	126
3.16	Vent de lacune de Ni(Fe) avec interaction au 3e voisin	133
3.17	Vent de lacune de Ni(Cr) avec interaction au 3e voisin	134
3.18	Vent de lacune de Fe(Cu)	136
3.19	Vent de lacune de Fe(Cu)	136
3.20	Brisure de symétrie du réseau due à une contrainte biaxiale dans un alliage FCC	138
3.21	Sauts atomiques dans une structure FCC sous contrainte biaxiale	138
3.22	Matrice d'Onsager en fonction du stress	142
3.23	Vent de lacune de l'alliage Ni(Si) sous déformation volumétrique $\delta = -0.01$	144
3.24	Vent de lacune de l'alliage Ni(Si) sous déformation volumétrique $\delta = 0.01$	145
D.1	Structure de la fonction SCMFgen de calcul de la matrice d'Onsager par la méthode SCMF	163
D.2	Structure de la fonction de posttraitement du calcul SCMF de la matrice d'Onsager pour les alliages concentrés.	164

Liste des tableaux

3.1	Modèles d'alliage dilués A(B) pour lesquels toutes la matrice d'Onsager a été calculé	90
3.2	Références de calculs seuls du coefficient L_{BB} pour un alliage A(B).	90
3.3	Barrières de migration pour Al(Mg), Al(Si), Al(Cu), Ni(Si),Ni(Cr) et Ni(Fe)	123
3.4	Fréquences d'attaque pour Al(Mg), Al(Si), Al(Cu), Ni(Si),Ni(Cr) et Ni(Fe)	123
3.5	Barrières de migration de Ni(Fe) et Ni(Cr)	132
3.6	Energies de liaison lacune-soluté dans une matrice de Nickel	133
3.7	Energies de liaison d'un alliage Fe(Cu) d'après [140].	135
3.8	Barrières de migration et fréquences d'attaque dans l'alliage Fe(Cu) d'après [140].	135
3.9	Energies de liaison Si-V dans un alliage Ni(Si) sous contrainte	139
3.10	Barrières de migration linéarisée d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = -0.01$	141
G.1	Fréquences d'attaque et barrières de migration d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = -0.01$	171
G.2	Fréquences d'attaque et barrières de migration d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = +0.01$	171

Remerciements

Maylise Nastar a, du début à la fin, encadré ce travail. J'ai pu ainsi apprécier son enthousiasme et sa persévérance sans faille, qui a porté ce travail lorsque je n'y croyais plus, l'a promu sans discontinuer. Elle a eu la patience nécessaire pour lisser les écarts de mon humeur inégale, et sa disponibilité et son implication quotidienne ont accompagné ce travail.

Je remercie profondément Pascal Bellon pour m'avoir accueilli dans son groupe à Urbana-Champaign. Outre l'impact scientifique sur ma thèse des trois mois de ce séjour, l'atmosphère de travail qui y a régné m'a beaucoup apporté dans mon travail ultérieur et la sérénité que j'y ai trouvé lors de ce séjour a eu un impact décisif sur ma décision de continuer la recherche après ma thèse. C'est donc avec le plus grand plaisir et comme un honneur que j'ai reçu son invitation à venir en post-doc travailler avec lui et Dallas Trinkle.

A cause d'une lacune législative, la validation de l'agrégation s'est révélé pour moi pendant cette thèse un défi à la hauteur de celui du travail de recherche, mais requérant des compétences bien différentes.

De Pascal Yvon et Bernard Bonin, jusqu'au haut de la hiérarchie du CEA, j'ai été accompagné dans cette longue marche et je remercie profondément tous ceux qui ont consacré du temps et des efforts à cette question. Je remercie aussi à ce titre l'université Paris-Sud qui a aidé à trouver une issue. François Willaime m'avais déjà chaleureusement accueillis dans son service, mais c'est pour son soutien lors des moments de crise que je tiens surtout à le remercier. J'ai pu apprécier son efficacité tout autant que ses qualités humaines et sa disponibilité malgré les charges qui lui incombent.

Je remercie Pär Olsson et Mathis Plapp pour leur lecture attentive et rigoureuse du manuscrit et le temps qu'ils y ont consacré.

Robert Tétot et Alexandre Legris ont accepté de participer à mon jury de soutenance, et je les remercie pour leur lecture intéressé du manuscrit, malgré son aridité.

Je veux saluer Bernard Legrand pour sa curiosité enjoué, qui a fait de chacun de nos échanges un plaisir tout autant qu'une occasion de remise en cause profonde de mon travail.

Merci à Jean-Louis Bocquet, George Martin pour leur intérêt pour mon travail et leurs suggestions éclairées.

Je remercie Alphonse Finel pour le temps qu'il m'a consacré en dirigeant cette thèse, pour sa rigueur et ses apports scientifiques, notamment quant à la transition Kosterlitz-Thouless.

Les vendredis que j'ai passé à l'école polytechnique à enseigner avec Kees Van der Beek au LSI ont été pour moi une fenêtre lumineuse sur ma semaine pendant de long mois. Je tiens donc à le remercier pour son énergie incroyable son humanité qui ont permi ces bon moments.

Merci à Patrick Raymond pour m'avoir conduit jusqu'au SRMP.

Merci aux membres du SRMP pour leur accueil, à Laurent pour son point de vue différent, à Frédéric pour sa gentillesse, à Olivier pour nos conversation passionnée,

à Fabrice, à Emmanuel, à Cosmin, à Lisa, à Jean-Paul , à Sylvie, à Fabien, aux deux Patrick, à Lucile. Tous les précaires de la recherche qui sont passé au SRMP m'ont apporté au quotidien la joie et le plaisir des conversations spontanées. Merci Sylvain, Enrique, Maximilien, Liviu, Massimiliano, Lucile, Charles, Anne, Oriane, Erin, Nermine, Aurélien, Sandra, Céline et tous les autres. Ce plaisir ne fut diminué que par les départs, le vôtre pour certains ou le mien aujourd'hui.

Thomas Jourdan a eu un rôle particulier pour moi pendant ces années au SRMP. Toujours présent, toujours content de partager son expérience ou une blague selon l'humeur il a largement contribué à mon équilibre durant ces années. Je lui suis profondément reconnaissant.

Merci à tous mes amis, Coco, Simon, Fanny, Keyvan, Maryam, Fanny, Maeva, Florence, Ernest, Chao, Léo, Louise, Mathilde, Sebastian, Sultan, Alex, Rhodo, Mat, Flaux, Ameline, Guit, François, Mahmoud, qui ont tous beaucoup compté. Merci à vous tous, pour ces moments passés à parler de tout, de la physique comme de choses triviales, à me trainer pour faire du sport ou à refaire le monde.

Enfin merci à tous ceux de ma famille qui m'ont accompagné, et particulièrement à Claude et Lili pour leur accueil, et à ma mère.

LA diffusion dans les solides est un phénomène lent comparé aux temps d'élaboration ou d'utilisation des alliages métalliques. A l'issue des processus industriels, les alliages adoptent généralement des microstructures très éloignées des configurations d'équilibre thermodynamique. De tels alliages risquent d'évoluer ultérieurement vers l'état d'équilibre, ce vieillissement altère notamment leurs propriétés mécaniques et chimiques. Toutefois cette sortie de l'équilibre ouvre aussi de nombreuses options lors de la conception des alliages et du processus de fabrication. Il devient en effet possible d'améliorer leurs propriétés macroscopiques en adaptant leurs microstructures. La prédiction de l'évolution microstructurale lors de l'élaboration ou de l'utilisation des alliages devient ainsi un enjeu industriel.

Les microstructures sont principalement dues à la germination de nouvelles phases ou à la dissolution de phases préexistantes. Cette évolution peut se produire par réagencement topologique comme dans la transformation displacive ferrito-martensitique, ou par migration d'espèces atomiques dissoutes dans la matrice. Dans ce dernier cas, pour prédire les propriétés microstructurales, la simulation numérique d'une transformation de phase diffusive doit s'appliquer à reproduire avec la plus grande précision les effets des mécanismes de diffusion sous-jacents. Ces mécanismes sont généralement liés à l'existence de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels, dont la présence perturbe le réseau cristallin et permet la diffusion de proche en proche des espèces en présence. En contrôlant les régimes transitoires, les propriétés de diffusion à l'échelle atomique sont responsables de la morphologie des alliages aux échelles supérieures.

Les mécanismes de diffusion induisent des corrélations cinétiques entre les déplacements des atomes qui mènent à une grande variété de comportements diffusifs. Les défauts ponctuels influent ainsi sur les régimes transitoires de précipitation ou de dissolution des phases. Lors du vieillissement thermique, l'énergie nécessaire pour placer un atome d'un métal de transition en position interstitielle est généralement très élevée et le mécanisme de diffusion lacunaire domine. En fonction des interactions entre atomes et lacunes, les atomes de soluté vont migrer seuls dans la matrice, ou par amas plus ou moins grands, comme il peut être observé dans l'alliage fer-cuivre [141]. Ces mécanismes atomiques de diffusion sont aussi responsables de nombreux aspects de la microstructure, comme l'apparition de jonctions entre précipités [107] ou de structures coeur-coquille des précipités [48]. Enfin comme c'est le cas pour le carbone dans les aciers, de petits atomes peuvent se placer en position interstitielle et influencer sur la cinétique. Typiquement dans le cas de l'alliage Fe-Nb-C, un composé transitoire métastable Fe-C se forme dans certaines conditions [60, 73, 72].

L'irradiation affecte aussi la microstructure sous bien des aspects. Lors des cascades d'irradiation, de nombreuses réorganisations des atomes se produisent. Une partie des paires de Frenkel (lacune, auto-interstitiels) générées alors dans le volume du cristal demeurent après la cascade. Elles vont entre autres accélérer la diffusion. Les lacunes comme les interstitiels affectent le comportement cinétique ultérieur.

Une partie de ces défauts ponctuels sont adsorbés par les puits de défauts tels que les surfaces libres, les joints de grains ou les dislocations. Un flux de défauts depuis le coeur du cristal vers ces puits se forme alors. Sous irradiation, mais aussi

lors d'une trempe [9], un courant de lacunes se créant dans le cristal pourra entraîner ou au contraire faire refluer les atomes de soluté. Ces couplages de flux entre les solutés et les défauts ponctuels créés sous irradiation au coeur du cristal peuvent causer un appauvrissement ou un enrichissement local en soluté à proximité des puits [142, 110]. Un phénomène de précipitation d'une phase normalement instable thermodynamiquement sous l'effet de la cinétique a ainsi été observée [19, 20, 21]. Ces variations du profil de concentration sont à leur tour susceptible d'affecter la cinétique de la microstructure.

La prise en compte des couplages de flux issus des mécanismes de diffusion à l'échelle atomique sont ainsi nécessaires pour décrire la dynamiques des microstructures. Un des défis des simulations numériques est donc d'exploiter avec précision les effets des propriétés cinétiques à l'échelle atomique pour simuler des phénomènes à des échelles de temps et d'espace bien plus étendues.

Ces phénomènes macroscopiques de diffusion peuvent être simulés par la méthode Monte Carlo Cinétique à l'échelle Atomique, où le déplacement de site en site de chaque atome est décrit. Ces simulations se montrent cependant limitées par le temps de calcul qu'elles exigent, ce qui les rend inadaptées lorsque les sursaturations sont trop faibles. En utilisant une description moins fine de l'espace, un gain de temps considérable peut être obtenu. Les simulations par la méthode du champ de phase utilisent cet avantage pour simuler la formation des microstructures. Elles souffrent cependant de n'être généralement pas paramétrées sur des grandeurs à l'échelle atomique. En pratique elles sont généralement basées sur des mesures expérimentales de propriétés telles que le diagramme de phase ou les coefficients de diffusion de traceur. Des travaux récents montrent cependant qu'il est possible de les paramétrer directement sur les données à l'échelle atomique dans le cas d'un mécanisme simple de diffusion par échange direct [35].

La reproduction quantitative des cinétiques d'évolution de microstructure par les simulations en champ de phase s'appuie sur la connaissance de la matrice d'Onsager, qui décrit à l'échelle macroscopique les corrélations cinétiques d'un système. La matrice d'Onsager permet aussi de tracer les grands axes du comportement cinétique d'un matériaux en identifiant l'effet des corrélations dues au mécanisme atomique de diffusion. Rares cependant sont les matériaux pour lesquels cette matrice est connue, sa mesure expérimentale comme sa détermination théorique à partir de données à l'échelle atomique présentant de nombreuses difficultés. En conséquence les simulations en champ de phase ignorent souvent les champs de défauts ce qui leur permet d'utiliser directement le coefficient d'interdiffusion. Cette approche ne permet cependant pas de reproduire les couplages de flux qui affectent la microstructure du système simulé lorsque les lacunes ne se trouvent pas en équilibre instantané à l'échelle du système : la description de ces couplages implique de prendre en compte explicitement la répartition des lacunes dans le système et l'impact de cette répartition sur l'évolution des champs de concentration des lacunes comme des espèces chimiques.

L'objectif de ce travail est de fournir les outils pour décrire quantitativement les cinétiques de transformations de phase diffusives par mécanisme lacunaire à partir de données à l'échelle atomique. A cette fin deux directions ont été empruntées : d'une part le développement de simulations à gros grains, appelés ici cellules, partant

d'une description à l'échelle atomique du mécanisme de diffusion, d'autre part la mise en place d'un calcul analytique systématique de la matrice d'Onsager à partir des données à l'échelle atomique.

Après une brève description des principales méthodes disponibles, le premier chapitre présente une méthode de simulation basée sur une description à gros grain de l'alliage et sur un algorithme Monte Carlo. Ce chapitre s'attache particulièrement à décrire comment définir les transitions d'une configuration mésoscopique à l'autre pour reproduire les propriétés cinétiques macroscopiques. Une simulation de cinétique d'une transformation de phase ne pouvant pas être correcte si elle ne converge pas vers l'état d'équilibre, le deuxième chapitre s'intéresse quant à lui à la paramétrisation thermodynamique de la méthode. Des simulations Monte Carlo à l'échelle atomique sont réalisées afin de construire les grandeurs aux échelles supérieures, de manière à ce que tant les simulations atomiques que mésoscopiques présentent les mêmes propriétés d'équilibre. Enfin le dernier chapitre s'intéresse à la matrice d'Onsager employée pour construire les événements cinétiques à l'échelle mésoscopique. Pour cela, la méthode du Champ Moyen Auto-Cohérent a été utilisée et étendue afin de pouvoir traiter des structures anisotropes et des jeux d'interactions plus complexes. Cette méthode permet ainsi de déterminer les propriétés cinétiques macroscopiques d'un alliage à partir de ses propriétés atomiques.

Chapitre 1

Simulation de transformations de phase diffusives par la méthode de Monte Carlo cellulaire cinétique

 Ce chapitre est dédié à la description d'une méthode de simulation mésoscopique des cinétiques de transformation de phase diffusive dans les alliages. Un rapide tour d'horizon des principales méthodes permettant une description spatiale et temporelle des transformations de phase diffusives est d'abord effectué. Dans ce contexte, le principe de la méthode de Monte Carlo Cellulaire développée dans le cadre de ce travail est présenté et ses aspects cinétiques détaillés. Sa capacité à décrire la dissolution ou la croissance d'un précipité est ensuite montrée. Enfin la description des phénomènes de germination par cette méthode est abordée.

1.1 Méthodes de simulation numérique de cinétiques de transformation de phase diffusives

Les simulations numériques de transformations de phase diffusives doivent prendre en compte des caractéristiques à l'échelle atomique pour décrire des phénomènes ayant lieu à des échelles beaucoup plus grandes. Les échelles intermédiaires sont elles aussi mises à contribution, les interfaces pouvant prendre des dimensions variées. Ces simulations buttent ainsi sur la difficulté du transfert d'échelle. Les simulations Monte Carlo atomique cinétiques sont tout d'abord présentées. Elles proposent d'uti-

liser une description fine à l'échelle atomique au prix d'un fort coût en temps de calcul. A l'opposé, les méthodes continues décrites ensuite abandonnent une part de la précision de la description afin d'accroître leur efficacité numérique en utilisant des approximations de champ continu. Parmi elles certaines emploient une approximation spatiale pour ne décrire le système qu'à une échelle mésoscopique. Les approches à cette même échelle mésoscopique mais conservant le caractère discret des propriétés atomiques et un algorithme de type Monte Carlo sont ensuite abordées.

1.1.1 Simulation Monte Carlo atomique cinétique

La méthode de Monte Carlo fut développée à l'origine pour simuler la diffusion des neutrons par von Neumann, Ulam et Metropolis [114]. Elle fut ensuite rapidement appliquée à l'étude des dégâts d'irradiation dans les métaux [26, 53].

Une de ses variantes, la méthode de Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique (Atomic Kinetic Monte Carlo simulations ou AKMC), est un outil de choix pour étudier les cinétiques de transformation de phase et permet de simuler avec un grand succès la précipitation dans des alliages réels [48, 107, 49]. Son utilisation fut prolifique et le présent paragraphe n'entend pas être une description exhaustive de ces succès. Lorsque les précipités restent cohérents avec la matrice et que les effets élastiques demeurent modérés, une modélisation du cristal par un réseau rigide dont les noeuds sont occupés par les atomes permet une description réaliste de la transformation de phase. Dans un tel cas, les simulations AKMC permettent de simuler la précipitation dans un cristal de quelques millions d'atomes.

Ces simulations permettent de prendre explicitement en compte le mécanisme de diffusion, qu'il soit lacunaire [157, 10, 139, 127, 125, 12, 138, 141], interstitiel [60, 73, 72] ou de type balistique comme sous irradiation [139, 55, 154], pour reproduire le chemin de précipitation d'un alliage. Cette considération des spécificités du mécanisme de diffusion lui procure un pouvoir prédictif concernant la cinétique de transformation de phase, et conduit à la description d'une large variété de comportements cinétiques. Notamment, les simulations AKMC permettent de prédire la migration des atomes isolés et de petits amas d'atomes de soluté qui influe sur le taux de germination et le temps d'incubation [142, 98]. Elles permettent aussi une description des interfaces et des effets cinétiques sur ces dernières [133, 134, 107]. Dans les ternaires, des composés transitoires se forment dont la composition ne peut généralement pas être supposée a priori. Ils peuvent par contre être prédit par simulation Monte Carlo [60, 107]. Enfin de tels simulations paramétrées sur des calculs DFT se montrent en très bon accord avec les résultats expérimentaux tels qu'ils sont obtenus par sonde atomique tomographique [48, 107, 124], permettant la construction *bottom-up* d'une modélisation multiéchelle des matériaux.

1.1.1.1 Principe

Les méthodes Monte Carlo consistent à utiliser une méthode probabiliste pour calculer une intégrale. En physique statistique et en science des matériaux, elles sont souvent employées pour calculer des valeurs moyennes. Les valeurs moyennes d'une

observable thermodynamique peuvent être calculées en effectuant une telle moyenne d'ensemble sur l'espace des phases, tandis qu'un calcul sur l'espace des trajectoires dans l'espace des phases est nécessaire pour étudier les propriétés cinétiques de tels systèmes.

Calculs thermodynamique par la méthode Monte Carlo Les méthodes de Monte Carlo sont extrêmement efficaces pour décrire les propriétés d'équilibre d'un système. Elles permettent ainsi par exemple de tracer le diagramme de phase, d'explorer les profils d'interface (voir [131, 52] par exemple). Ces propriétés d'équilibre sont dictées par la fonction de partition. Or, le calcul exact de cette dernière est hors de portée (A l'exception notable des modèles d'Ising 1D et 2D. Le lecteur intéressé pourra se référer à l'ouvrage [128] pour plus de détails). Cependant, lors de l'évaluation d'une observable, seul un nombre limité de configurations produisent une contribution notable à la valeur moyenne de cette observable. Les algorithmes de simulation Monte Carlo thermodynamique s'appliquent donc à générer une chaîne de configurations explorant plus précisément les configurations de contribution notable, aux dépens de celles de contribution négligeable. Cette exploration sélective se fait en sélectionnant à chaque étape la configuration suivante de la chaîne en se basant sur la distribution de probabilité des états. Ainsi les états les plus probables (i.e. de plus grand poids dans la moyenne) sont explorés préférentiellement, permettant une convergence rapide de l'estimateur de la moyenne. Pour un système thermique, cette distribution de probabilité est typiquement la distribution de Boltzmann :

$$P(\mathbf{n}) = \frac{e^{-\beta \mathbb{H}(\mathbf{n})}}{Z}, \quad (1.1)$$

où \mathbf{n} est un état du système, β la température thermodynamique inverse et $E = \mathbb{H}(\mathbf{n})$ l'énergie du système dans l'état considéré calculé à partir de l'Hamiltonien. La constante de normalisation Z est la fonction de partition :

$$Z = \sum_{\{\mathbf{n}\}} e^{-\beta \mathbb{H}(\mathbf{n})}. \quad (1.2)$$

D'une étape de la chaîne de Monte Carlo à l'autre, des états successifs sont explorés sans s'inquiéter du lien les unissant. Citons l'exemple canonique d'une simulation Monte Carlo thermodynamique du moment magnétique du système d'Ising par l'algorithme de Metropolis [114]. A chaque étape,

- un site du réseau est sélectionné aléatoirement,
- la différence ΔE entre l'énergie du système tel qu'il est et après retournement du spin du site sélectionné est calculé,
- un nombre aléatoire R est tiré sur l'intervalle $[0, 1[$,
- si $R < e^{-\beta \Delta E}$, le spin est retourné,
- la somme des moments magnétiques est incrémentée du moment du système.

La somme est finalement divisée par le nombre d'étapes.

Ainsi, les états les plus probables sont explorés préférentiellement. De plus, un calcul de l'énergie de l'ensemble du système à chaque étape serait extrêmement coûteux : le temps CPU d'un tel calcul étant en général proportionnel à la taille

du système. La restriction à une différence d'énergie permet de considérer chaque transition comme un phénomène local dont le temps de calcul est indépendant de la taille de système. D'autre part, on peut noter qu'il importe peu de savoir la raison qui pourrait conduire au retournement du spin sélectionné, seule la probabilité d'équilibre de l'état considéré est pertinente pour ce calcul.

Monte Carlo cinétique L'objectif de l'algorithme Monte Carlo cinétique est de décrire l'évolution temporelle du système, et non plus seulement ses propriétés d'équilibre. Il va donc s'intéresser précisément à la manière de passer d'un état à l'autre.

L'utilisation d'un algorithme Monte Carlo est possible à condition que l'évolution puisse être considérée comme un processus de Markov, ou chaque transition est décrite comme aléatoire et indépendante de l'histoire du système, mais pouvant dépendre de l'état présent.

L'évolution de la probabilité $P(\mathbf{n}, t)$ de trouver le système dans une configuration donnée \mathbf{n} à un temps t est alors donnée par l'équation maîtresse :

$$\frac{dP(\mathbf{n}, t)}{dt} = \sum_{\dot{\mathbf{n}}} W(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P(\dot{\mathbf{n}}, t) - \sum_{\dot{\mathbf{n}}} W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})P(\mathbf{n}, t), \quad (1.3)$$

où $W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})$ est la probabilité par unité de temps de passer de la configuration \mathbf{n} à la configuration $\dot{\mathbf{n}}$.

Le calcul des probabilités $P(\mathbf{n}, t)$, i.e. la résolution de l'équation maîtresse peut être effectuée formellement [70, 156, 46]. Pour cela l'arbre directionnel décrivant toutes les chaînes α de configuration \mathbf{k} possibles menant à cette configuration \mathbf{n} à l'instant t doit être calculé, et chaque chaîne de cet arbre doit être multipliée par le produit de toutes les probabilités de transitions entre les configurations \mathbf{k} qui la forment. Cette probabilité doit ensuite être normalisée, ce qui nécessite le calcul d'une fonction de partition étendue dénombrant toutes les probabilités de transition de tous les états. Le calcul exact de la fonction de partition du système d'Ising 3D étant déjà hors de portée, le calcul d'une telle fonction de partition étendue est a fortiori hors d'atteinte.

En conséquence, l'objectif des simulations AKMC *n'est pas* de calculer cette fonction de partition étendue. Plus modestement, il est de calculer *une seule* trajectoire du système, trajectoire que l'on souhaite la plus représentative possible de la trajectoire "moyenne".

Ainsi à chaque étape la transition $W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})$ est sélectionnée de manière probabilistique. Une telle opération est souvent effectuée en utilisant un algorithme à temps de résidence [155, 32].

A chaque étape d'un tel algorithme,

- la liste $\{\dot{\mathbf{n}}\}$ des configurations atteignables avec une seule transition (événement) à partir de l'état présent est établie,
- les taux de probabilité de transition $W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})$ de chacune de ces transitions sont calculés,
- un nombre aléatoire R de probabilité uniforme sur l'intervalle $[0, 1[$ est tiré

- l'évènement i vérifiant $\sum_{\mathbf{n}_j \in \{\hat{\mathbf{n}}\}}^{i-1} W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}_j) \leq R < \sum_{\mathbf{n}_j \in \{\hat{\mathbf{n}}\}}^i W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{n}_j)$ est choisi,
- le temps physique de simulation est incrémenté par l'inverse de la somme des taux de transition $\Delta t = \frac{1}{\sum_{\hat{\mathbf{n}}} W(\mathbf{n} \rightarrow \hat{\mathbf{n}})}$,
- la transition ainsi choisie est effectuée.

Par exemple, l'ensemble des transitions possibles pour une diffusion par mécanisme lacunaire est typiquement l'ensemble des échanges entre chacune des lacunes et chacuns des atomes situés sur un site premier voisin.

L'algorithme de Metropolis peut aussi être utilisé pour de tels calculs, moyennant une définition *a priori* du temps à chaque étape de calcul. Ces deux algorithmes, temps de résidence et Metropolis, sont en réalité représentatifs de 2 classes d'algorithmes, l'un appelé *Rejection free* pour ceux comme le temps de résidence qui procèdent toujours à une évolution du système, et *Null event* pour ceux du type de Métropolis. Si leurs résultats sont identiques, leurs performances en temps de calcul varient selon les cas. Pour un système présentant un fort écart entre les probabilités des différents types d'évènement, un algorithme de type *Rejection Free* est préférable [43], mais il perd en efficacité lorsque le nombre de transitions augmente [47]. Il est cependant possible de construire un algorithme adaptatif exploitant les forces des deux classes d'algorithme [1, 11].

1.1.1.2 Description du système à l'échelle atomique

Modèle thermodynamique Le calcul de l'incrément d'énergie joue un rôle crucial dans les simulations Monte Carlo thermodynamiques comme il a été rappelé au paragraphe précédent. Dans l'approximation du réseau rigide, cet incrément d'énergie doit être calculé à partir des interactions atomiques par rapport aux positions d'équilibre des atomes, correspondant aux sites du réseau cristallin dans l'approximation du réseau rigide. Si des atomes en positions interstitielles sont considérés, ces positions doivent bien entendu être elles aussi prises en compte.

Une configuration est en conséquence définie par le vecteur d'occupation \mathbf{n} , dont chacune des composantes représente l'occupation d'un site :

$\mathbf{n} = \{n_1^A, n_1^B, \dots, n_1^v; n_2^A, n_2^B, \dots, n_2^v; \dots\}$, où v désigne une lacune, A,B, etc. les espèces chimiques en présence, et où $n_i^A = 1$ lorsque le site i est occupé par un atome de type A , et demeure nul sinon.

L'énergie d'une configuration est obtenue grâce à l'Hamiltonien du système $E = \mathbb{H}(\mathbf{n})$. Toute fonction des variables d'occupation peut être écrite sous la forme d'un développement en amas. Sans perte aucune de généralité, il est donc possible d'écrire l'Hamiltonien sous la forme d'un développement en amas :

$$\mathbb{H}(\mathbf{n}) = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta, i \neq j} V_{i,j}^{(2), \alpha, \beta} n_i^\alpha n_j^\beta + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, i \neq j \neq k} V_{i,j,k}^{(3), \alpha, \beta, \gamma} n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma + \dots \quad (1.4)$$

Le modèle d'Ising correspond ainsi à une troncature de l'Hamiltonien à des interactions de paire de portée finie. Afin de reproduire les propriétés des matériaux des Hamiltonien plus complexes sont parfois choisis, où des interactions entre amas de

trois atomes (ou plus) interviennent [47]. Une telle extension n'entraîne pas de difficultés formelles pour les simulations Monte Carlo, mais engendre un ralentissement très important des simulations, en augmentant le temps de calcul de la variation d'énergie.

Modèle cinétique Pour une simulation AKMC dans l'approximation du réseau rigide, chaque transition correspond au déplacement d'un défaut ponctuel d'un site à l'autre. L'hypothèse d'indépendance permettant la résolution de l'équation maîtresse par la méthode de Monte Carlo consiste d'un point de vue physique à découpler les vibrations atomiques, très rapide, et des transitions entre sites. Ces transitions sont liées à un mécanisme, qui peut être lacunaire ou basé sur les atomes en position interstitielle.

Selon la théorie standard de l'état de transition [56, 151], la probabilité de transition prend la forme :

$$W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}) = \nu_{\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}}^0 \exp(-\beta E_{\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}}^{act}), \quad (1.5)$$

où $\nu_{\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}}^0$ est la fréquence d'essai (dites aussi fréquences d'attaque) et $E_{\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}}^{act}$ est l'énergie d'activation de la transition. Cette dernière correspond à la différence d'énergie entre l'état de plus forte énergie du chemin réactionnel, aussi appelé point col, et l'état initial. La fréquence d'essai correspond quant à elle dans l'approximation quasi harmonique au rapport entre la somme des fréquences propres de vibration des atomes dans les configurations initiale et celle en position de col. Pour un système à N atomes, on dénombre alors $3N - 3$ fréquences propres en position d'équilibre, les fréquences associées au mouvement du centre de masses n'ayant pas d'influence, et $3N - 4$ en position de col, le mouvement selon l'axe de la transition devant aussi être omis. Cette description a pour conséquence directe de garantir le respect de l'équation de Bilan Détaillé :

$$W(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})P^0(\mathbf{n}) = W(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P^0(\dot{\mathbf{n}}), \quad (1.6)$$

où $P^0(\mathbf{n})$ désigne une probabilité d'équilibre de trouver le système dans la configuration \mathbf{n} .

L'énergie en position initiale correspond à l'énergie en position d'équilibre telle qu'elle a été décrite au paragraphe précédent. L'énergie en position de col peut être définie de manière similaire à l'énergie en position d'équilibre, en utilisant un développement en amas de l'Hamiltonien qui prenne en compte les positions de col. L'utilisation d'un tel développement en amas restreint aux interactions de paire, tant pour décrire les positions de col que les positions d'équilibre, est souvent résumé par l'expression "modèle de liaisons coupées". La connaissance de ces interactions ainsi que des fréquences d'essai suffit alors à paramétrer un tel modèle.

1.1.2 Modèles continus

A la description discrète à l'échelle atomique des simulations AKMC s'oppose la description par champs continus de concentration qui est employée à travers différentes méthodes de simulations. Ces champs continus peuvent être obtenus

par des moyennes d'ensemble tel que c'est le cas dans les simulations en champ moyen les plus récentes. Elle peuvent aussi être basées sur une moyenne locale d'espace. Cette idée, héritée de la thermodynamique des processus irréversibles, est exploitée sous une forme simplifiée par le logiciel DICTRA, et sous des formes plus approfondies par les simulations champs de phase.

1.1.2.1 Simulations en champ moyen

L'équation maîtresse peut être exploitée pour décrire la variation de la concentration locale moyenne $c_B(\mathbf{x}, t)$ d'une espèce conservée B en un point \mathbf{x} . En réalisant une moyenne d'ensemble de l'équation maîtresse¹ (voir [66] et [148] pour plus de détails), les simulations en champ moyen tentent de calculer la trajectoire moyenne du système dans l'espace des phases. Une telle opération permet d'obtenir une équation d'évolution :

$$\frac{\partial c_B(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathfrak{J}}_B(\mathbf{x}, t), \quad (1.7)$$

où $\vec{\mathfrak{J}}_B$ est le flux de B . Ce flux peut être exprimé à l'aide d'une approximation de type champ moyen, dont la plus simple est probablement la traditionnelle loi de Fick, reliant le flux de matière au gradient de concentration :

$$\vec{\mathfrak{J}}_B(\mathbf{x}, t) = -D\vec{\nabla} c_B(\mathbf{x}, t). \quad (1.8)$$

La difficulté essentielle réside alors dans l'évaluation de ces propriétés moyennes. Les descriptions à l'échelle atomique tel que le modèle de liaison coupée peuvent être exploitées pour paramétrer ces modèles de champ moyen [67, 83, 108]. Dans les alliages dilués, les modèles dilués sont robustes et ont permis de décrire des phénomènes tel que la ségrégation sous irradiation dès les années 70[83, 58]. La tâche est plus difficile dans les alliages concentrés où un ordre à courte distance apparaît. Le modèle de l'alliage aléatoire, d'une remarquable simplicité, qui décrit bien les alliages à haute température et fut largement utilisé [153, 111], néglige un tel effet. Il ne permet donc pas de reproduire certains traits caractéristiques observés expérimentalement tels que la non monotonie des profils de ségrégation[36, 101].

La prise en compte de l'ordre à courte distance grâce à des modèles thermodynamiques plus évolués pour décrire les aspects thermodynamiques permet cependant de dépasser un tel problème [67]. Les corrélations cinétiques décrites sont cependant souvent peu prise en compte [119]. De nouveaux modèles ont depuis été développés à cette fin (c.f. [130, 16] et dernière partie de la présente thèse), qui sont susceptibles d'apporter une plus grande précision à de telles simulations.

Deux faiblesses demeurent cependant. Si l'on considère une moyenne d'ensemble, la définition de cet ensemble est problématique dès lors que l'on ne se trouve pas

1. Il faut noter que cette méthode a été originellement formulée en se basant sur des moyennes d'espace, sur un plan comme dans [109] auquel se réfèrent de nombreux articles comme [112, 71, 119] par exemple. Une telle formulation incite à la confusion avec les approximations locales utilisées dans le sillage de la TPI développée plus loin. Un traitement rigoureux se basant sur une moyenne d'ensemble est rapidement introduite et utilisée comme par exemple dans [150, 65, 25, 132, 148, 147]

à l'équilibre. L'utilisation d'un Hamiltonien effectif tente de résoudre cette difficulté [147, 120], en utilisant des interactions effectives pour décrire une intégrale sur les chemins d'évolution du système. Le problème réside alors dans l'obtention de ces interactions effectives. A l'heure actuelle les méthodes développées ne permette d'y avoir accès que dans la limite linéaire des gradients de potentiel chimique [120, 118]. Enfin, leur nature déterministe empêche par définition la simulation du phénomène de germination, dirigé par les fluctuations du système. Afin de corriger ce dernier point, une approche proposée par Khromov et collaborateurs [87, 86] consiste à réintroduire un terme stochastique en considérant la concentration en un point comme une moyenne locale soumise à une dispersion évaluée à l'aide du théorème de fluctuation-dissipation. Cette dispersion peut être obtenue en filtrant et éliminant les fluctuations de courte longueur d'onde qui sont déjà intégrée dans la moyenne locale. Un aspect intéressant de l'approche est que rien n'implique a priori que l'échelle de description du système soit supérieure à celle d'équilibre local. Cette approche réintroduit cependant une approximation locale et des fluctuations spatiales, qui exclut l'utilisation d'une moyenne d'ensemble stricte et se rapproche plus des approches de type champ de phase et de la Thermodynamique des Processus Irréversible.

1.1.2.2 La Thermodynamique des Processus Irréversibles

La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) propose un cadre théorique pour décrire une trajectoire d'un système hors équilibre défini à une échelle mésoscopique. Théorie thermodynamique, elle utilise des fonctions d'état définies localement grâce à l'approximation de l'équilibre local. Selon cette hypothèse, il est considéré que les variables associées aux courtes longueurs d'onde s'équilibrent plus vite que celles associées aux grandes longueurs d'onde. En conséquence, le système peut être considéré localement à l'équilibre, et cet équilibre servir de base à la description de l'évolution des variables associées aux grandes longueurs d'onde. Sous cette hypothèse, il est possible d'écrire les échanges de soluté i entre deux sous ensemble sous la forme :

$$\mathfrak{J}_i(\mathbf{x}, t) = - \sum_j M_{ij} \vec{\nabla} \mu_j, \quad (1.9)$$

où (M_{ij}) est la matrice des mobilités atomiques et μ_i le potentiel chimique de l'espèce i . Cette théorie, développée en détail au chapitre 3.1.1.1, sert de cadre aux simulations continues reposant sur une moyenne spatiale et l'approximation de l'équilibre local.

1.1.2.3 DICTRA

Le logiciel commercial DICTRA repose sur une version simplifiée de la TPI pour proposer un outil de simulation des cinétiques de transformation de phase. Un développement au premier ordre de l'équation 3.12 en fonction du gradient de concentration est utilisé pour écrire les flux en fonction de la matrice des diffusivité

D_{ij} :

$$\mathfrak{J}_i(\mathbf{x}, t) = - \sum_j D_{ij} \vec{\nabla} c_j, \quad (1.10)$$

où $D_{ij} = \sum_k M_{ik} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}$. La matrice des mobilités est considérée diagonale et est basée sur les diffusivités de traceurs, tandis que les facteurs thermodynamiques issus de la dérivée du potentiel chimique sont basé sur la base de données THERMOCALC [69] particulièrement bien fournie. L'équation déterministe ainsi obtenue est ensuite intégrée pour décrire la cinétique de transformation de phase. L'accessibilité de la méthode a permis une large mise en application [6, 40, 45, 68]. Elle souffre cependant de grandes faiblesses :

- la base de données cinétiques est beaucoup plus limitée que la base de données thermodynamiques,
- elle est limitée à la description de systèmes à une dimension,
- sa nature déterministe empêche la description de la précipitation,
- la description cinétique simplifiée utilisant une matrice de diffusivité diagonale empêche la description des effets d'entraînement de soluté par la lacune et plus généralement de tous les effets de corrélation cinétique pouvant se produire.

Elle constitue ainsi un outil intéressant de modélisation cinétique, particulièrement pertinent pour les problèmes de croissance de phase, mais de portée limitée et dont la précision est discutable.

1.1.2.4 Simulations en Champ de Phase

Les simulations de type champ de phase représentent aujourd'hui la forme principale de simulation continue de la diffusion. Dans leurs travaux, Landau et Ginzburg proposent dès 1937 une prise en compte des inhomogénéités d'un paramètre d'ordre pour décrire l'énergie libre d'un système à une configuration mésoscopique donnée. Ce paramètre d'ordre est un objet abstrait décrivant l'état d'organisation local de la matière, tel que la masse volumique pour la transition liquide-gaz ou l'aimantation pour la transition ferromagnétique-paramagnétique. Cette approche est appliquée en 1958 par Cahn et Hilliard à la diffusion dans les alliages afin de prendre en compte les énergies d'interface dans la description de la diffusion [39, 38]. Le paramètre d'ordre y est alors la concentration locale c_B en soluté B . Dans un alliage binaire A-B, l'énergie moyenne du système, défini par la configuration mésoscopique \mathbb{C} de la concentration en atomes de soluté B , est alors écrite sous la forme d'une fonctionnelle du champ de concentration mésoscopique :

$$F[\mathbb{C}] = \int_V f(c(\mathbf{x}), \nabla(c(\mathbf{x}))) d\mathbf{x} = \int_V f_0(c(\mathbf{x})) + \kappa(\nabla(c(\mathbf{x})))^2 + \dots d\mathbf{x}, \quad (1.11)$$

où \mathbf{x} désigne un point du volume V . La fonctionnelle F décrit une énergie où les degrés de liberté aux échelles inférieures à l'échelle mésoscopique sont intégrés, tandis que ceux aux échelles supérieures demeurent libres et sont décrits par les configurations mésoscopiques \mathbb{C} . f_0 représente donc l'énergie libre locale du système à la concentration locale $c(\mathbf{x})$ et $\kappa(\nabla c(x))$ l'énergie d'interface.

Les modèles issus de cette approche sont appelés Champ de Phase, la valeur du paramètre d'ordre définissant en un point de l'espace la phase présente. Une des grandes réussites de ce type de simulation est la prise en compte des effets élastiques, dans la lignée des travaux initié par Khatchaturian [85, 152] et poursuivis avec succès [78, 33, 51].

Dans le cadre de la TPI cette fonctionnelle peut être exploitée pour obtenir une expression des flux :

$$\mathfrak{J}_i(\mathbf{x}, t) = - \sum_j M_{i,j} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta C_B(\mathbf{x}, t)} \right), \quad (1.12)$$

où M est une matrice de coefficients de mobilité qui est appelée Matrice d'Onsager et est définie sur les espèces chimiques i, j .

Ces derniers peuvent ensuite être utilisés pour déterminer l'évolution locale du champ de concentration grâce à l'équation de continuité :

$$\frac{\partial c_B(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = - \vec{\nabla} \cdot \mathfrak{J}_B(\mathbf{x}, t). \quad (1.13)$$

Une énergie libre locale prenant la forme d'un double puits est typiquement adoptée, issue d'une expansion à partir du point critique. La profondeur des puits est alors contrôlée par un paramètre Δf_0 . Ce paramètre, ainsi que la raideur κ de l'énergie d'interface peuvent ensuite être déterminés à partir de grandeurs macroscopiques telles que l'énergie et la largeur de l'interface.

Une telle approche produit des équations adimensionnées déterministes qui sont typiquement intégrées par différence finie. L'échelle d'espace y est déduite de la largeur des interfaces, ce qui entraîne la perte du lien avec l'échelle atomique. Ceci est adapté à l'étude des phénomènes critiques, où précisément l'échelle atomique perd sa pertinence à cause de la divergence des corrélations, mais représente un problème aux autres températures où se trouvent des interfaces de largeur finie, liées à l'échelle atomique.

Un autre problème apparaît du fait de la nature déterministe de l'équation ainsi obtenue. Une composante stochastique est nécessaire pour simuler des phénomènes tels que la germination. Ces derniers étaient précédemment traités en ajoutant artificiellement un bruit gaussien [126]. Une nouvelle approche a été proposée par Bronchart [35] qui procède à une dérivation rigoureuse des flux à partir de l'équation maîtresse à travers une approximation de Fokker-Planck. En effectuant un développement de Kramers-Moyal au second ordre de l'équation de Fokker-Planck ainsi obtenu en fonction du nombre d'atome par cellule, un terme stochastique de fluctuation est obtenu. Un tel développement permet de relier les termes d'énergie mésoscopique et de raideur à l'échelle atomique et induit un terme de bruit lui aussi lié à l'échelle atomique.

Un problème demeure cependant du fait que l'équation de Cahn 1.11 repose sur l'hypothèse d'une variation lente du paramètre d'ordre par rapport à l'échelle de description du système. Une telle hypothèse n'est pas compatible avec des interfaces larges de quelques distances interatomiques, telle que l'on peut les rencontrer loin du point critique. Cette hypothèse d'interface continue limite malheureusement aussi la

dérivation de Bronchart[35], où un développement limité en $\frac{\beta}{2} \frac{a}{d} (\mu_n - \mu_m)$ intervient, où d est la distance séparant deux sites n et m de la grille de la simulation champ de phase, a est la distance interatomique, β la température thermodynamique inverse et μ le potentiel chimique.

Enfin une dernière remarque sur ces aspects thermodynamiques concerne l'énergie d'interface. Cette dernière est généralement anisotrope, telle que peuvent l'attester les simulations Monte Carlo, tandis que la grille de simulation champ de phase introduit une autre anisotropie de manière incontrôlée et non physique. Un tel problème peut être traité en utilisant plusieurs constantes de raideur κ basées sur les contraintes de symétrie [85] ou les directions cristallographiques. [146].

Il est à noter que l'attention portée aux problèmes de modélisation thermodynamique éclipsent souvent une prise en compte des aspects cinétiques assez rudimentaire. Les mobilités sont largement simplifiées, prenant généralement une forme du type :

$$M = \beta \tilde{D} \bar{C} (1 - \bar{C}), \quad (1.14)$$

où \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion et \bar{C} est la concentration moyenne en soluté [78]. Une telle approche phénoménologique permet une renormalisation des temps a posteriori, mais ne repose sur aucune base atomique. En ignorant ainsi le mécanisme de diffusion impliqué, lié aux défauts présents, elle néglige aussi les effets de corrélations pouvant se produire et donner lieu par exemple à un entraînement du soluté par les défauts.

Que la cinétique soit induite par ces défauts ajoute à la difficulté d'une modélisation réaliste de la cinétique de diffusion par champ de phase. Si l'on souhaite les représenter par un champ, leur très faible concentration loin de la température critique $C_D \approx 10^{-10}$ rend nécessaire l'utilisation de grilles où chaque point représente plus de $\frac{1}{C_D}$ sites atomiques si l'on souhaite garder des variations douces du champ de concentration. A une telle échelle aucune interface abrupte ne peut être représentée. De plus, un très fort ralentissement de ces simulations est à prévoir à cause des mobilités beaucoup plus importantes des défauts comparés aux autres espèces atomiques. Une autre approche est illustrée par les travaux de Vaks et collaborateurs [147, 143], qui considèrent des défauts en équilibre adiabatique. Leur champ de concentration est alors entièrement déterminé par le champ de concentration des autres espèces, ce qui évite l'effet de discontinuité évoqué précédemment. Une telle approche souffre cependant de ne pas pouvoir décrire les couplages cinétiques défauts-solutés.

1.1.3 Simulation Monte Carlo Multi-échelles

En lieu et place d'effectuer un développement limité de Kramers-Moyal de l'équation maîtresse afin d'obtenir une équation de Fokker-Planck tel que cela a été effectué par Bronchart *et al.*[35], il est tentant d'utiliser une méthode de Monte Carlo pour simuler directement l'évolution d'un système défini à l'échelle mésoscopique par une équation maîtresse. Une telle approche s'inspire des méthodes de renormalisation à l'origine de grands succès concernant les phénomènes critiques (lire [63] par exemple pour une approche du sujet). L'idée y est de grouper les sites atomiques en

cellules (“gros grains”) pour lesquelles ne sont connues que la concentration moyenne et non plus les occupations individuelles des sites atomiques. L’évolution des concentrations de ces cellules peut ensuite être traitée à cette échelle mésoscopique par un algorithme Monte Carlo. Elles représentent donc une forme de simulation discrète et mésoscopiques de simulations numériques de cinétiques.

De telles méthodes reposent sur l’utilisation d’un Hamiltonien effectif défini à l’échelle mésoscopique :

$$\mathbb{H}^{eff}(\mathbf{C}) = \sum_n H_1(C_n) + \sum_m H_2(C_n, C_m) \quad (1.15)$$

où C_n est la concentration locale dans la cellule m et où les termes H_1 et H_2 sont paramétrés suivant différentes procédures.

Une première approche consiste à construire un Hamiltonien effectif en utilisant une transformée en ondelette de l’Hamiltonien [81], tandis qu’une seconde se base sur des approximations de champ moyen [41].

1.1.3.1 Simulations Monte Carlo avec transformée en ondelettes de l’Hamiltonien

Allier la transformée en ondelette, outil usuel de l’analyse multidimensionnelle, à une méthode Monte Carlo afin de compenser les faiblesses de cette dernière est une idée attirante qui fut employée par Ismail *et al* [81, 82]. La transformée en ondelette est une transformation *temps-fréquence* (ou *espace-fréquence spatiale*) généralisant la transformée de Fourier, en décrivant un signal à la fois dans l’espace direct et dans l’espace réciproque. L’écriture musicale en représente un exemple concret, où une note est décrite par une fréquence ($La = 440Hz$) mais aussi par une durée (une noire est deux fois plus longue qu’une croche).

Appliquée à un Hamiltonien atomique, elle permet de définir un Hamiltonien cellulaire en utilisant sa projection sur un support réduit : un point par cellule. La transformée en ondelette est donc utilisée uniquement afin de procéder à un moyennage local de l’Hamiltonien. Ismail et ses collaborateurs associent ensuite un poids à ces cellules, correspondant au nombre de configurations atomiques conduisant à une configuration cellulaire donnée [81]. Une telle approximation consiste à donner un même poids thermodynamique à toutes les configurations atomiques conduisant à une même configuration mésoscopique. Ceci correspond alors à un calcul de l’entropie du système dans l’approximation du champ moyen de point. Une telle approche conduit ainsi à effectuer une approximation de champ moyen concernant l’entropie, tandis qu’une moyenne arithmétique de l’énergie sur les configurations atomiques en accord avec la configuration mésoscopique considérée est effectuée. A température finie elle donne ainsi des résultats moins fiable que des approximations de champ moyen plus évoluée que le champ moyen de point, telles que celles décrites en sections 2.1.2. Enfin cette méthode ne fut développée que d’un point de vue thermodynamique et n’inclut pas d’aspect cinétique. Elle ne représente donc guère d’intérêt pour le présent travail.

1.1.3.2 Méthode *Coarse Grained Monte Carlo*

Afin de traiter des problèmes de catalyse surfacique, une méthode dite *Coarse Grained Monte Carlo* (CGMC) a été développée [84, 41, 42, 43]. Pour celle-ci l'Hamiltonien effectif est défini comme suit :

$$H_1(C_n) = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \in n} \sum_{j \in n} J_{i,j} n_i n_j \right\rangle, \quad (1.16)$$

$$H_2(C_n, C_m) = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i \in n} \sum_{j \in m} J_{i,j} n_i n_j \right\rangle, \quad (1.17)$$

tel que i et j désignent des sites atomiques, J_{ij} l'interaction entre ces deux sites qui sont occupés selon les variables d'occupation n_i et n_j . On peut noter que cette définition, toute réaliste qu'elle soit, est utilisée comme hypothèse et n'est pas appuyée par une démonstration provenant de l'échelle atomique. Les valeurs que prend H_1 sont ensuite évaluées en vertu du champ moyen de point ou de l'approximation quasi chimique [42], similaire à l'approximation de paire de la Cluster Variation Method (CVM) discutée plus loin au paragraphe 2.1.2. Le terme H_2 est quant à lui négligé, sur des arguments dimensionnels dans la limite de cellules de taille infinie.

Une paramétrisation de H_1 est aussi proposée basée sur des calculs AKMC sur des systèmes de taille identique aux cellules, toujours dans l'approximation de grandes cellules.

La cinétique est réglée à l'aide d'un algorithme Monte Carlo par des événements discrets, contrairement aux méthodes de champ moyen décrites au paragraphe précédent. Les fréquences de ces événements sont aussi traitées par selon des méthodes de champ moyen relativement simples, ou au moyen d'une méthode numérique basée sur les simulations AKMC [42, 50].

Cette méthode est identique conceptuellement à la méthode de Monte Carlo Cellulaire développée dans cette thèse et décrite au chapitre suivant. Ces travaux s'intéressant à des problèmes différents de ceux traités ici, les choix effectués devant ces contraintes diffèrent de ceux adaptés à la diffusion dans les cristaux.

Quelques remarques sont cependant possibles. Sa capacité de reproduction des fonctions de densité de probabilité de présence des concentrations de cellules est remarquable et laisse présager une très bonne reproduction des propriétés thermodynamiques. Si l'utilisation de grandes cellules permet d'obtenir de bonne fonction de densité de probabilité malgré l'abandon du terme d'interaction H_2 , l'énergie d'un état étant plus dépendant du coeur des cellules que de leurs bords, une telle approximation supprime tout effet de corrélation spatiale. Ceux-ci sont induit en effet par H_2 , l'effet de H_1 étant purement local. Ceci empêche donc la simulation de microstructures et la simulation de phénomènes tels que la coalescence.

Les effets d'une telle approximation peuvent être soulignés en considérant un système présentant une lacune de miscibilité, comme un système à deux puits tel que le modèle d'Ising. Considérons à une température inférieure à la température critique une simulation grand canonique où le potentiel chimique est fixé à 0. Les cellules ont énergétiquement intérêt à minimiser leur énergie, ce qui se produit

lorsque leur concentration est égale à celle du fond du puits de potentiel. Elles n'ont cependant pas d'incitation énergétique à se regrouper entre cellules ayant une même concentration. L'état d'équilibre est donc un système sans ordre à longue distance : des cellules des deux phases sont présentes en permanence, pouvant former n'importe quelle microstructure à l'échelle mésoscopique. Un tel Hamiltonien entraîne le système vers des configurations de concentration 1/2. En présence d'interactions H_2 , le système tente de réduire son énergie d'interface et les cellules choisissent préférentiellement des concentrations identiques à celles de leurs voisine. Le système converge alors vers un équilibre bistable entre configurations de concentrations C_s et $1 - C_s$. Une telle différence n'est cependant pas perceptible à travers le taux de couverture 2D en soluté dans une simulation canonique qui illustre leur travaux[42]. Ce dernier est par contre parfaitement adapté à l'étude du taux d'empoisonnement d'une surface catalytique qui les préoccupe, qui est dirigé par le taux de couverture moyen de la surface, et qui est donc défini par H_1 lorsque les cellules sont suffisamment grandes.

Une autre remarque, concernant la cinétique, est que les mesures effectuées telles que le transitoire du taux de couverture ne permettent pas d'identifier la part de force motrice de la part de mobilité dans la cinétique, bien que l'accord entre simulations AKMC et CGMC sur cette propriété soit remarquable. Elles ne permettent donc pas formellement de valider les calculs de mobilités effectués.

1.1.3.3 Méthode τ -*leap*

La méthode τ -*leap* a été développée par Gillespie [62] pour grouper les événements dans des simulations Monte Carlo de systèmes homogènes et fut reprise par les développeurs de la méthode CGMC. L'idée est de grouper des événements cinétiques indépendants en une seule étape Monte Carlo. La fonction de distribution déterminant les probabilités qu'un nombre δN d'événements identiques se produisent pendant un temps τ est calculée. Pour des événements indépendants, une telle fonction de probabilité prend typiquement la forme d'une loi binomiale :

$$P(\delta N, p, N_{max}) = \frac{N_{max}!}{\delta N!(N_{max} - \delta N)!} p^{\delta N} (1 - p)^{N_{max} - \delta N}, \quad (1.18)$$

où N_{max} est le nombre maximum de réalisations de l'évènement, p est le taux de transition de l'évènement isolé. Un choix d'incrément de temps τ peut alors être effectué afin d'optimiser le nombre d'évènements par étape Monte Carlo. N_{max} est typiquement due à une contrainte telle que la taille de cellule.

Il s'agit d'une forme de réduction à gros grain dans le temps au lieu de l'espace. Une telle méthode est valable lorsque chacun des événements du groupe est insuffisant individuellement pour changer la probabilité ultérieure que cette évènement se produise. Elle peut donc se révéler pertinente pour un alliage idéal A-B sans défaut en échange direct, mais perd de son intérêt pour un alliage réel, ou lors d'un mécanisme lacunaire, où chaque évènement modifie le paysage énergétique et donc la probabilité des événements ultérieurs.

1.2 Développement d'une méthode Monte Carlo cinétiques à l'échelle cellulaire

La méthode de Monte Carlo cinétique cellulaire (CKMC) développée dans le cadre de ce travail s'applique à construire à partir de l'échelle atomique une méthode de simulation Monte Carlo multiéchelle pour la diffusion. Elle est présentée dans le présent chapitre. Dans un premier temps, la description d'un système physique statique dans une simulation CKMC est présentée, puis les principes de la méthode CKMC sont décrits. La détermination des fréquences d'échange pour des cellules de dimension quasi-infinie est évoquée dans le paragraphe suivant. Le dernier paragraphe est, quant à lui, dédié aux difficultés apportées par l'utilisation de cellules de petite taille pour la modélisation du problème et pour la détermination des fréquences d'échange.

1.2.1 Description du système

Comme on l'a vu au paragraphe 1.1.1, dans une simulation AKMC sur réseau rigide une portion de cristal est décrite par un réseau rigide sur chacun des noeuds duquel se trouve un site atomique. Une configuration est définie par le vecteur d'occupation \mathbf{n} , dont chacune des composantes représente l'occupation d'un site atomique : $\mathbf{n} = \{n_1^A, n_1^B, \dots, n_1^v; n_2^A, n_2^B, \dots, n_2^v; \dots\}$, où v désigne une lacune, A,B, etc. les différents types d'atomes, et où $n_i^\alpha = 1$ lorsque le site i du réseau atomique est occupé par un atome de type α , et demeure nul le reste du temps.

Dans une simulation Monte Carlo Cellulaire cinétique, le cristal est représenté par un réseau rigide, sur chacun des noeuds duquel se trouve une cellule représentant N_{tot} sites atomiques. Une cellule est décrite uniquement par les populations des différents types d'espèces chimiques la remplissant. Une configuration est ainsi définie par le vecteur \mathbf{N} tel que : $\mathbf{N} = \{N_1^A, N_1^B, \dots, N_1^v; N_2^A, N_2^B, \dots, N_2^v; \dots\}$, où v désigne une lacune, A,B, etc. les différents types d'atomes, et où N_i^α est le nombre d'atomes de type α peuplant la cellule n . Ces populations vérifient donc $\sum_\alpha N_n^\alpha = N_{tot}$. Dans le cas où plusieurs catégories de sites peuvent être différenciées dans une cellule, pour prendre en compte les sites interstitiels par exemple, des populations par type de sites peuvent être définies. Ces cellules sont réparties sur les noeuds d'un réseau de Bravais, permettant grâce à l'invariance par translation de définir de manière unique le voisinage d'une cellule n donnée par l'ensemble des vecteurs $n\vec{m}$ reliant la cellule n à la cellule m . Il est ainsi aisé de définir à l'échelle cellulaire les cellules premières voisines, secondes voisines etc., de manière similaire au voisinage d'un site à l'échelle atomique.

Dans la suite de notre discours, un alliage binaire A-B avec lacune et sans interstitiel sera systématiquement considéré. Une cellule sera donc définie uniquement par sa population N_B en atomes de soluté B et sa population de lacune N_v . De plus dans toutes les simulations effectuées, une structure à trois dimensions sera adoptée et des conditions aux limites périodiques seront utilisées.

1.2.2 Echanges entre cellules quasi infinies

Dans le cas d'un mécanisme lacunaire, tous les évènements de diffusion sont associés au mouvement d'une lacune. Un atome donné ne se déplace qu'à chaque échange avec une lacune, et diffuse ainsi de proche en proche à chaque rencontre. En conséquence, les échanges entre cellules se produisant au bout d'un temps infinitésimal τ se limitent à des échanges entre cellules voisines. Le flux qui s'établit entre les cellules correspond à des évènements atomiques variés : des monomères comme des précipités de grosse taille peuvent avoir traversé la frontière entre deux cellules. Sur des cellules de dimension quasi-infinie, un grand nombre de ces évènements se produisent simultanément et indépendamment à l'interface entre deux cellules, permettant de prendre un point de vue statistique et de considérer en lieu et place de chacun des différents échanges un évènement unique correspondant au déplacement d'un amas statistique moyen. Cette substitution est possible à la condition que l'amas le plus gros pour lequel les corrélations cinétiques sont notables ne modifie pas notablement la configuration. Ceci permet de ne pas considérer de corrélation cinétique entre les échanges participant à cette moyenne.

Soit une configuration mésoscopique \mathbf{N} , et une cellule n , l'échange moyen se produisant entre cette cellule et une de ses voisines m peut se résumer par l'équation bilan :

$$[(N_n^B, N_n^v); (N_m^B, N_m^v)] \longrightarrow [(N_n^B - \delta_B, N_n^v - \delta_v); (N_m^B + \delta_B, N_m^v + \delta_v)], \quad (1.19)$$

où N_n^α est la population de la cellule n en atomes de type α dans une configuration \mathbf{N} . En moyenne, pendant un temps τ , l'ensemble des échanges entre ces deux cellules correspondent ainsi au transfert d'un amas moyen décrit par δ_B et δ_v .

Les évènements successifs forment alors une chaîne de Markov : chacun représente déjà une moyenne statistique, qui intègre les corrélations. Ils ne sont donc pas dépendant de l'histoire du système, mais uniquement de la configuration.

τ étant infiniment petit, un évènement ne représente par ailleurs qu'une modification infinitésimale des propriétés du système, permettant à deux sauts successifs de ne pas être corrélés à l'échelle mésoscopique, alors qu'ils le sont à l'échelle atomique. En d'autres mots, comme à chaque transition une quantité $\delta N \ll N$ s'échange, la probabilité de l'état d'arrivée est identique (au premier ordre) à la probabilité de l'état de départ. La probabilité qu'un tel évènement se produise est alors obtenu à partir du taux d'occurrence de ces échanges, et représente une forme de *coarse-graining* temporel similaire à la méthode τ -*leap*. Ceci permet aussi à l'inverse de découper l'amas moyen en sous amas, et de procéder à des combinaisons d'échanges de sous amas pour obtenir l'amas moyen.

Tous les éléments sont alors rassemblés pour utiliser un algorithme de type Monte Carlo pour simuler l'évolution du système basé sur les échanges de ces amas moyens. Par analogie avec les simulations AKMC, et comme dans les autres méthodes de simulations Monte carlo multi-échelles 1.1.3, un Hamiltonien effectif et un jeu de fréquences d'échange permettent de paramétrer une telle évolution.

Comme pour des simulations AKMC, le choix de l'algorithme est ouvert. Il est possible d'utiliser des algorithmes de type *null event* ou de type *rejection free*, dont l'efficacité varie selon les cas comme il a été discuté au paragraphe 1.1.1.1. Un

algorithme *rejection-free* sera utilisé pour ces simulations par la suite : l'algorithme à temps de résidence décrit précédemment au paragraphe 1.1.1.1. Il faut cependant considérer ici que les événements de transition représentent maintenant l'ensemble des échanges d'amas entre les différentes cellules.

Lorsque les dimensions des cellules tendent vers l'infini, la thermodynamique des processus irréversibles permet de déterminer le flux moyen entre deux cellules à un gradient de potentiel chimique donné (cf. 3.1.1.1) :

$$-k_B T \mathfrak{J}_\alpha = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} \nabla \mu_\beta \quad (1.20)$$

où $(L_{\alpha\beta})$ est la matrice d'Onsager. Pour un alliage binaire avec lacune les flux dans le référentiel du réseau s'écrivent :

$$\begin{aligned} -k_B T \mathfrak{J}_A &= L_{AB} \nabla \mu_B + L_{AV} \nabla \mu_V + L_{AA} \nabla \mu_A, \\ -k_B T \mathfrak{J}_B &= L_{AB} \nabla \mu_A + L_{BV} \nabla \mu_V + L_{BB} \nabla \mu_B, \\ -k_B T \mathfrak{J}_V &= L_{AV} \nabla \mu_A + L_{BV} \nabla \mu_B + L_{VV} \nabla \mu_V. \end{aligned} \quad (1.21)$$

La matrice d'Onsager est une matrice symétrique qui lie les flux macroscopiques aux forces thermodynamiques (ou forces motrices) que représentent les gradients de potentiel chimique. Elle représente l'ensemble des propriétés cinétiques macroscopiques du système considéré. Les termes non diagonaux décrivent notamment les corrélations cinétiques. Pour un système ternaire A-B-V, la conservation du nombre de sites atomiques impose que les flux dans une direction soient compensés par des flux en direction inverse. Des relations entre les coefficients de cette matrice en découlent :

$$\begin{aligned} L_{AA} + L_{AB} + L_{AV} &= 0, \\ L_{BA} + L_{BB} + L_{BV} &= 0, \\ L_{VA} + L_{VB} + L_{VV} &= 0. \end{aligned} \quad (1.22)$$

Ces relations ne laissent donc plus que trois coefficients libres sur les six de la matrice symétrique. Le flux d'atomes peut être réécrit sous la forme :

$$\begin{aligned} -k_B T \mathfrak{J}_A &= L_{AB} \nabla (\mu_B - \mu_A) + L_{AV} \nabla (\mu_V - \mu_A), \\ -k_B T \mathfrak{J}_B &= L_{AB} \nabla (\mu_A - \mu_B) + L_{BV} \nabla (\mu_V - \mu_B), \\ -k_B T \mathfrak{J}_V &= L_{AV} \nabla (\mu_A - \mu_V) + L_{BV} \nabla (\mu_B - \mu_V). \end{aligned} \quad (1.23)$$

Il est alors possible de s'appuyer sur cette définition de la matrice d'Onsager pour considérer des flux décrits par les échanges $A-B$, $A-V$ et $B-V$. Ces trois types d'évènement permettent de reconstituer l'amas moyen qui s'échange à chaque unité de temps entre les deux cellules. Le gradient de potentiel chimique est obtenu à l'aide de la différence entre les énergies des configurations initiales et finales en utilisant des taux de transition :

$$W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^{\alpha\gamma} = -S L_{\alpha\gamma} e^{+\frac{\beta}{2}(\mathbb{H}(\mathbf{N}) - \mathbb{H}(\dot{\mathbf{N}}))}. \quad (1.24)$$

pour un échange $\alpha - \gamma$ où \mathbf{N} est la configuration cellulaire avant l'échange, $\dot{\mathbf{N}}$ la configuration cellulaire après, S la surface de contact entre les deux cellules impliquées dans l'échange et $\alpha\gamma$ décrivant l'amas échangé. Le lien entre ces probabilités de transitions et la matrice d'Onsager est détaillé en annexe A, où elles sont dérivées à partir de l'équation maîtresse. On peut ici faire l'analogie avec les taux de transition des simulations AKMC. Les termes croisés de la matrice d'Onsager jouent le rôle de fréquences d'attaque tandis que la barrière d'activation est obtenue à partir de la différence d'énergie entre les configurations initiales et finales.

Les taux de transition présentés ne sont correctement définis que dans le cas où les trois termes de corrélation L_{AV} , L_{BV} et L_{AB} sont négatifs.² L'ensemble des corrélations cinétiques est alors pris en compte dans chacune des fréquences de saut. La modification des concentrations due à la transition considérée étant infinitésimale par rapport aux concentrations locales, aucune corrélation cinétique n'est attendue au niveau cellulaire : le système est inchangé au premier ordre après la transition et un nouvel évènement cinétique peut prendre place de manière indépendante.

Une telle approche est valide dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, qui impose $\delta N \ll N$. La TPI étant une théorie macroscopique, elle impose par ailleurs de considérer un nombre d'échanges $p \gg 1$ pour que le résultat de tels échanges puisse être considéré déterministe.

1.2.3 Traitement phénoménologique de la discrétisation des lacunes

La dérivation présentée précédemment est valable à condition de respecter :

$$\delta N \ll \min_{\alpha} \{N_{\alpha}\}, \quad (1.25)$$

où δN est le quantum d'échange entre deux cellules. Une telle condition implique de pouvoir considérer des cellules de dimension quasi infinie où les populations des différentes espèces ne sont pas infinitésimales, *y compris les défauts*. Comme pour le champ de phase, pour une concentration de lacunes dans un métal pur de l'ordre de 10^{-10} , des cellules de plusieurs milliards d'atomes seraient alors nécessaires. Ceci est incompatible avec une description des microstructures de précipitation à l'échelle nanométrique. Cette restriction doit donc être levée pour que la méthode CKMC puisse remplir sa vocation.

Dans un alliage dilué en lacune, où ces dernières n'interagissent pas entre elles, il est possible de considérer dans la boîte de simulation une concentration de lacune supérieure à la concentration d'équilibre. Une telle pratique est usuelle dans les simulations AKMC. Le temps est dans un tel cas renormalisé par le rapport des concentrations afin de compenser l'accélération de la cinétique. Une telle pratique peut être transférée sans difficulté aux simulations CKMC. Au sein d'une cellule ceci implique toutefois de conserver une concentration de lacune c_v suffisamment faible

2. Si tel n'était pas le cas, d'autres combinaisons linéaires peuvent être construites à cette fin. Par exemple si $L_{AB} > 0$ et $L_{AV} < 0$ et $L_{BV} < 0$ on peut considérer des échanges VV-AB, V-B et V-A en écrivant $-k_B T \dot{\mathfrak{A}} = -L_{AB} \nabla(2\mu_V - \mu_B - \mu_A) + (-L_{AA} + L_{AB}) \nabla(\mu_V - \mu_A)$.

pour pouvoir négliger l'effet de leur concentration, mais qui soit toujours suffisamment importante pour que les échanges demeurent linéairement superposables :

$$1 \ll c_v d^3 \ll d^3 \quad (1.26)$$

Ceci est toujours incompatible avec la description des microstructures à l'échelle nanométrique. Au lieu de traiter d'un champ de lacune, il est possible de traiter les lacunes comme des objets. Notamment, si une seule lacune est présente, elle ne peut bien sûr interagir avec aucune autre lacune ce qui évite toute non-linéarité due à la concentration de lacune. Un premier effet est alors bien sûr que les seules transitions ayant lieu impliquent les cellules au voisinage de la lacune. D'importants effets de discrétisation apparaissent cependant, qui remettent en cause les démonstrations précédentes basées sur l'hypothèse de cellules quasi-infinies. Afin d'étudier les réponses possibles à ces difficultés une approche *phénoménologique* a été adoptée, qui est détaillée ici.

1.2.3.1 Corrélations cinétiques dans le mécanisme lacunaire

La première difficulté provient des corrélations cinétiques apparaissant lors de la diffusion par mécanisme lacunaire. Le comportement d'une particule évoluant dans un paysage énergétique peut être décomposé en deux phases. Dans un premier temps dit balistique, la particule couvre statistiquement une distance L proportionnelle au temps. Son comportement ne devient diffusif qu'au-delà d'une certaine échelle de temps τ , lorsque qu'un nombre d'évènements, collisions, etc. auront fait perdre à cette particule la mémoire de son comportement précédent. La distance parcourue L est alors proportionnelle au carré du temps. Ce temps τ peut aussi se traduire en terme de distance de corrélation. La trajectoire d'un atome sera corrélée sur une certaine distance avant de pouvoir être considérée comme indépendante de la configuration initiale locale. De telles corrélations dépassent la distance interatomique et sont observables dans les simulations AKMC. Il a été montré que sauf dans le cas du phénomène de percolation, de telles corrélations étaient entièrement intégrées après quelques sauts (3 typiquement), pour des interactions atomiques de courte portée [15].

La présence de ces corrélations peut sembler paradoxale. Un algorithme Monte Carlo n'ayant pas de mémoire de l'historique du système, il n'y a pas de corrélation temporelle entre deux sauts successifs. Cependant, le mécanisme lacunaire entraîne des corrélations issues de l'organisation spatiale à l'échelle atomique : dans un métal pur avec lacune, le flux d'atome A sera obligatoirement opposé au flux de lacunes à cause de la conservation des sites. De même dans un alliage binaire, une lacune s'échangeant uniquement avec les atomes de son voisinage, et préférentiellement avec les atomes B par exemple, pourra faire un grand nombre d'échange B-V avant de daigner s'échanger avec un atome A.

Un tel comportement entraîne donc des corrélations cinétiques dont l'origine provient de la configuration initiale locale. Pour des cellules de dimension linéaire $d \geq 3$ il apparaît donc nécessaire que de telles corrélations soient intégrées dans les fréquences de saut de la simulation CKMC. C'est la raison pour laquelle elles dépendent de la matrice d'Onsager. Il est nécessaire de sortir du comportement

ballistique pour que des événements successifs puissent être considérés comme indépendants. Pour ce faire il suffit donc de considérer des cellules de dimension d supérieure à 3 fois la distance interatomique. Qu'aucune corrélation n'apparaisse au-delà de cette distance implique aussi qu'aucune probabilité de transition n'est *a priori* nécessaire au-delà. Ceci permet donc de ne pas avoir à considérer des fréquences spécifiques associées à des événements correspondant à des échanges au-delà des cellules premières voisines, les taux de transition de ces événements découlant des taux de transition des échanges entre cellules de manière cohérente grâce à l'indépendance des événements considérés.

Ces corrélations cinétiques posent un autre problème. L'échange moyen entre deux cellules peut être représenté par la diffusion d'un amas moyen. Il représente la sommation de la diffusion des monomères, dimères, trimères, etc., chacun d'eux pouvant avoir un coefficient de diffusion différent à cause des corrélations. S'il était possible de les moyenniser dans des cellules quasi-infinies car leur impact sur la configuration mésoscopique était négligeable, ce n'est plus le cas pour des cellules de dimension finie, ou chaque amas représente une variation notable de la concentration d'une cellule. Il serait donc nécessaire de déterminer un événement cinétique pour le déplacement de chacun de ces amas, jusqu'à une taille maximale au-delà de laquelle les événements sont considérés comme linéairement superposables. Une telle modélisation entraîne une multiplication du nombre d'événements à calculer à chaque itération, ralentissant d'autant le calcul. De plus, la cinétique de tels amas peut être décrite dans un alliage dilué, mais perd de son sens dans un alliage concentré où la notion d'amas isolé n'existe pas au-delà du seuil de percolation statique. L'approximation consistant à négliger l'effet de la taille de ces amas sur la cinétique est donc appliquée afin d'éviter de dégrader l'efficacité numérique des simulations CKMC.

En résumé, la faible longueur des corrélations cinétiques permet de ne considérer que des échanges entre cellules voisines, les échanges au-delà étant obtenus de manière auto-cohérente par l'algorithme Monte Carlo car issu d'événements non corrélés. Un problème demeure, relatif à la dispersion des comportements cinétiques des amas. Ils peuvent être décrits par l'utilisation d'un grand nombre d'événements de transitions différents. Cependant, afin que l'algorithme CKMC soit numériquement efficace, *le nombre minimal de transitions nécessaires à une reproduction du comportement cinétique macroscopique* pour un système où la concentration de lacunes est faible doit être obtenu.

1.2.3.2 Modèles de transition CKMC

Dans une approche phénoménologique, différents jeux de transitions entre cellules ont été envisagés. Leur capacité à reproduire les corrélations cinétiques ont été évaluées. De complexité croissante, ils permettent de mesurer les difficultés associées à la reproduction de ces corrélations cinétiques.

Modèle à 2 événements Il est intuitif de s'intéresser d'abord aux événements n'impliquant qu'un minimum d'atomes. En premier lieu viennent donc les échanges binaires entre un atome et une lacune. Dans un alliage binaire A-B, l'ensemble des

évènements pouvant se produire entre une cellule n contenant une lacune (à gauche) et une cellule m n'en contenant pas est alors :



Un tel jeu de transitions permet bien de conserver le nombre de sites, une lacune diffusant en sens inverse d'un atome A ou B. Ces échanges décrivent naturellement le cas où aucune corrélation ne se produirait. Mais celui-ci peut immédiatement être éliminé dès que des corrélations sont en jeu : les deux préfacteurs aux forces motrices P1 et P2 associés à chacun de ces évènements ne peuvent en aucun cas permettre de reproduire les phénomènes décrits par une matrice d'Onsager ayant 3 degrés de liberté.

Modèles à 4 évènements Deux évènements supplémentaires peuvent être ajoutés si l'on considère les échanges directs pour aboutir à un modèle à 4 évènements.



Il est à noter que l'absence de la lacune pour les évènements 3 et 4 traduit en réalité la possibilité d'un double échange, la lacune allant dans la cellule voisine avant de revenir dans sa cellule initiale. De tels évènements traduisent donc en réalité une situation déjà très complexe à l'échelle atomique.

Dans un tel cas, la relation de bilan détaillé implique que les préfacteurs P4 et P3 soient identiques. Les trois paramètres cinétiques d'un tel jeu d'évènements peuvent être ajustés aux trois paramètres libres de la matrice d'Onsager. On peut cependant noter qu'en l'absence de corrélations cellulaires, la présence de la lacune dans les deux premières équations seulement implique des termes L_{AV} et L_{BV} négatifs. Ceci limite le champ des comportements cinétiques obtenables avec un tel modèle : représenter des effets d'entraînement d'atome B par la lacune requiert $L_{BV} > 0$. A l'inverse, les échanges directs impliquent des corrélations négatives entre atomes A et B, alors que ces dernières sont souvent positives.

Modèles d'échange de paires Pour dépasser les limites des modèles précédents, il est possible d'envisager l'échange de paires d'atomes. Dans le cas où des lacunes ne seraient présentes que dans la cellule n , on obtient alors en toute généralité le

jeu d'évènements suivant :

$$\begin{aligned}
 VA &\leftrightarrow AA & W1 \\
 VB &\leftrightarrow BB & W2 \\
 BA &\leftrightarrow AA & W3 \\
 AA &\leftrightarrow BA & W4 \\
 VA &\leftrightarrow BB & W5 \\
 VB &\leftrightarrow AA & W6 \\
 VV &\leftrightarrow AA & W7 \\
 VV &\leftrightarrow BB & W8 \\
 VV &\leftrightarrow AB & W9
 \end{aligned}
 \tag{1.29}$$

Les évènements 1 à 4 sont identiques aux évènements du modèle à 4 fréquences. Les évènements 7 et 8 peuvent être vus comme la répétition des évènements 1 et 2 et n'enrichissent donc pas la description des flux macroscopiques.

Les évènements 5 et 6 montrent eux comment une lacune peut partir avec un atome A ou B, ce qui permet de reproduire un effet d'entraînement. L'évènement 9 quant à lui montre 2 atomes A et B se déplaçant de manière corrélée dans la même direction. Un tel jeu d'évènements permet donc de reproduire l'ensemble des comportements cinétiques possibles. Il présente cependant deux défauts majeurs : le premier est que le nombre de préfacteurs est supérieur au nombre de termes de la matrice d'Onsager. Certains paramètres libres doivent donc être éliminés. Le second est tout simplement qu'il demande de trouver 2 lacunes dans une même cellule, ce qui est incompatible avec nos hypothèses de départ.

Double Salto Le problème de la faible probabilité de trouver 2 lacunes dans une cellule unique peut être contourné en considérant un enchaînement de deux évènements. Si l'on considère le modèle à 4 sauts, il est possible de calculer tous les évènements composés de l'enchaînement de deux évènements parmi ces 4 et de faire une étape Monte Carlo correspondant à un choix parmi tous ces macro-évènements doubles. En vertu des propriétés d'une chaîne de Markov, le résultat d'une telle séquence est identique à celui de deux itérations du modèle à 4 sauts.

Sans que cela représente un intérêt *a priori*, il est possible de renormaliser la chaîne de Markov à cette échelle-là. C'est là par exemple le processus sous jacent à la méthode τ -*leap* évoquée précédemment, où plusieurs évènements identiques sont effectués simultanément. Il est de même possible de définir un jeu de transitions constitué de l'ensemble des configurations atteignables par la succession de deux évènements du modèle à 4 sauts, un taux de transition spécifique étant associé à chacune des séquences.

Ceci permet de faire apparaître des transitions pouvant être schématisées ainsi :



Une telle transition a le même effet phénoménologique sur la cinétique macroscopique que l'évènement 9 du modèle d'échange de paires, tout en ne requérant pas la présence de deux lacunes.

Afin de minimiser le nombre d'évènements, il est alors possible de considérer la probabilité de chacun de ces évènements comme découlant de la succession d'évènements indépendants, à l'exception de ceux nécessaires à la reproduction des évènements 5,6 et 9 du modèle d'échange de paire. La numérotation des évènements issus du modèle d'échange de paire sera conservé pour la suite.

Sélection des paramètres Avec un modèle de transition en double Salto, nombre de paramètres cinétiques demeurent libres. Il faut *a priori* un taux de transition pour chacune des transitions du modèle, tandis que la matrice d'Onsager d'un alliage binaire ne fournit que trois paramètres. Un critère de détermination des taux de transition est donc nécessaire. La transition 9 impliquant des échanges au-delà des cellules premières voisines, la résolution spatiale de la cinétique est limitée par la prise en compte de cette transition. Afin de conserver une résolution cinétique maximale, il est donc nécessaire de minimiser cette probabilité de transition. Par exemple si $L_{AB} < 0$, il est possible de considérer W_9 nul. Dans le cas contraire, considérer au contraire W_3 nul permet de minimiser la valeur de W_9 . De même, les évènements 5, 6, 7, 8 exigeant la présence d'un plus grand nombre d'atome que les évènements 1, 2, 3 ou 4 la discrétisation des concentrations peut limiter la possibilité de les appliquer (voir paragraphe 1.3.2.2 pour plus de détail), ce qui introduit une perturbation. Il doivent alors être minimisés de même. Les transitions 7 et 8 ne sont pas nécessaires et peuvent être systématiquement supprimées, tandis que les échanges 5 et 6 sont nécessaires lorsque se présentent des effets d'entraînement. Dans un tel cas, leur minimisation implique de supprimer les échanges 3 ou 4 correspondants.

Conclusion Il a été montré qu'il était possible de construire rigoureusement des simulations Monte Carlo cinétique à l'échelle cellulaire lorsque des cellules de très grande taille sont considérées. Lorsque la taille des cellules est finie, de nombreux effets liés aux corrélations et à la discrétisation des échanges apparaissent. S'il n'a pas été rigoureusement construit de modèle de transition unique pour de telles cellules, les principales difficultés liées à la discrétisation ont été identifiées. Dans une approche phénoménologique, un jeu de transition compatible avec les données cinétiques macroscopique a été défini ainsi que ses critères de paramétrisation.

1.3 Simulations CKMC

La méthode de simulation Monte Carlo cellulaire cinétique définie dans la partie précédente est maintenant mise en application. A cette fin un système modèle servant de référence pour toutes les simulations à venir est décrit. L'auto-cohérence cinétique de la méthode est vérifiée, mettant en évidence un effet de taille finie cinétique. Ce dernier est corrigé à l'aide d'une approche de champ moyen. Des simulations CKMC de dissolution et de croissance d'un précipité sont ensuite effec-

tuées, dont la cinétique est comparée à des simulations AKMC. La simulation de cinétiques de précipitation est ensuite étudiée.

1.3.1 Système de référence

Un même système de référence est employé dans toutes les simulations à venir qui servira systématiquement à comparer simulations AKMC et CKMC. Il est défini à l'échelle atomique par un modèle de liaisons coupées qui est détaillé ici avant que ne soient décrits les paramètres des simulations CKMC correspondants.

1.3.1.1 Description à l'échelle atomique

Un alliage binaire sur réseau cubique centré (BCC) a été choisi. Il est décrit par un modèle "de liaisons coupées" simple, avec comme seule interaction une interaction entre atomes A et B de 0.01 eV lorsqu'ils se trouvent sur des sites plus proches voisins. Aucune énergie n'est associée aux liaisons entre la lacune et les atomes. D'un point de vue thermodynamique, un tel système présente des propriétés symétriques par transformation $c_B \rightarrow 1 - c_B$. Une lacune de miscibilité est observable à basse température pour un alliage concentré tandis qu'une miscibilité complète a lieu à haute température. La démixtion est associée à une transition du premier ordre, sauf au sommet de la lacune de miscibilité où une transition du second ordre avec divergence des fluctuations a lieu à la température critique $T = T_c$.

Concernant ses propriétés cinétiques, une énergie de col nulle est considérée, et des fréquences d'attaque de $10^{12} Hz$ pour les atomes A et de $0.75 \cdot 10^{12} Hz$ pour les atomes B est utilisée. La matrice d'Onsager de ce système a été évaluée par la méthode du champ moyen auto-cohérent (SCMF) et mesurée sur des simulations AKMC. Une telle démarche est détaillé au chapitre 3.2.1 qui lui est consacré. Le lecteur peut se reporter à la figure 3.7 de ce chapitre où sont représentés les termes de la matrices d'Onsager obtenus pour ce système par simulation AKMC et calcul SCMF.

1.3.1.2 Description à l'échelle mésoscopique

Un réseau BCC de cellules en interaction entre sites mésoscopiques premiers voisins est aussi choisi à l'échelle mésoscopique, afin de conserver la symétrie du système à l'échelle atomique et éviter de déformer les précipités. Ces cellules sont construites par itérations successives en regroupant les 8 sites du réseau BCC à une échelle donnée pour construire une cellule à l'échelle supérieure. Une telle procédure représentée figure 1.1 permet ainsi de construire des cellules de 8 atomes, 64 atomes, 512 atomes etc..

Du point de vue thermodynamique, l'Hamiltonien effectif est paramétré grâce à la procédure décrite dans la partie 2.2 de ce document. L'énergie locale est calculée à l'aide de simulations AKMC et le terme d'interaction est issu d'un ajustement quartique du calcul analytique présenté en annexe de l'article de la partie 2.2. Le calcul du terme d'énergie locale de l'hamiltonien effectif est effectué pour le cas d'une cellule sans lacune et réitéré en présence d'une lacune. Le système de référence

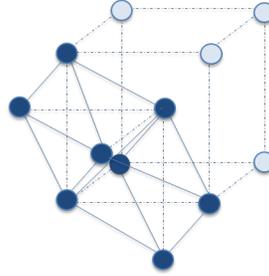


FIGURE 1.1 – Représentation d'une cellule de 8 atomes et de la maille conventionnelle dans la structure BCC. Les atomes de la cellule sont représentés en sombre, les liaisons entre sites seconds voisins par des tirets et celles entre sites premiers voisins de la cellule par des traits pleins

est identique à celui utilisé dans le chapitre 2. L'énergie locale en absence de lacune est représentée pour une température inférieure à la température critique sur la figure 1.2, où est aussi présentée celle en présence d'une lacune³.

Du point de vue cinétique, un tel système montre des corrélations AB positives, mais pas d'effet d'entraînement. Il peut ainsi être décrit en utilisant uniquement des échanges $A - V$, $B - V$ et $VV - AB$, les probabilités des autres types d'échange étant réduites à zéro.

Les taux de transition réduits W_0 peuvent être choisis afin que la cinétique totale vérifie la matrice d'Onsager. Les trois taux de transition considérés sont alors paramétrés sur les trois termes indépendants de la matrice d'Onsager. En suivant l'équation 1.24, les taux suivants ont donc été associés à chacune de ces transitions :

$$W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^{\alpha\gamma} = W_0^{\alpha\gamma}(\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}) e^{+\frac{\beta}{2}(\mathbb{H}(\mathbf{N}) - \mathbb{H}(\dot{\mathbf{N}}))}, \quad (1.31)$$

où l'on a considéré :

- $W_0^{AV}(\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}) = -SL_{AV} \left(\frac{N_n + N_m}{2N_{tot}} \right)$,
- $W_0^{BV}(\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}) = -SL_{BV} \left(\frac{N_n + N_m}{2N_{tot}} \right)$,
- $W_0^{VVAB}(\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}) = -\frac{S}{2} L_{AB} \left(\frac{N_n + N_m + N_p}{3N_{tot}} \right)$,

où les échanges se produisent entre les cellules n, m, p . Le terme exponentiel a lui été calculé en prenant en compte les énergies des états de départ et d'arrivée à partir de l'Hamiltonien effectif, tandis que pour une cellule de 64 sites, $S = N_{tot}^{2/3} = 16$ ⁴.

3. Entre les chapitres 1 et 2, un changement de forme des cellules est effectuée. Il affecte la répartition de l'énergie d'interaction entre les cellules voisines, qui sont maintenant au nombre de 8, sans affecter l'énergie par lien

4. Les fréquences d'échange ainsi notée semblent dépendre linéairement de la surface entre cellules. Il est à noter cependant qu'à travers la concentration de lacune il existe une dépendance implicite de la matrice d'Onsager L_{ij} avec la taille de cellule. L'utilisation de la matrice réduite L' (cf. ??) permet d'éviter une telle confusion et d'identifier une dépendance complète des fréquences avec la taille de cellule en $\frac{1}{d^2}$.

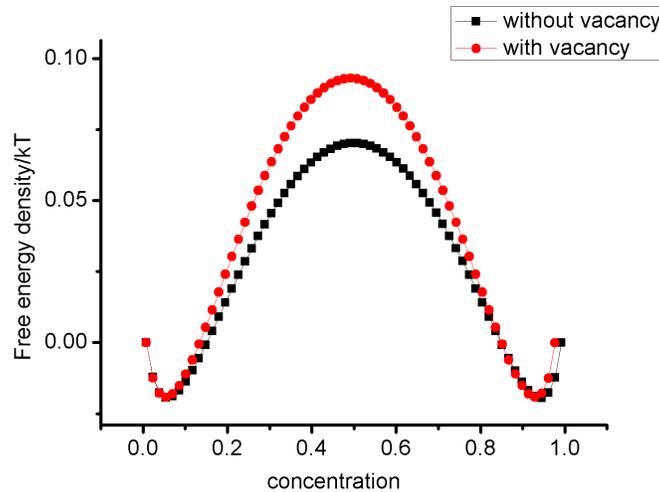


FIGURE 1.2 – Densité d'énergie du terme d'énergie locale de l'Hamiltonien effectif en fonction de la concentration en atome B dans un alliage binaire A-B en présence et en absence de lacune pour des cellules de 64 sites.

1.3.2 Reproduction des propriétés cinétiques macroscopiques par simulation CKMC

Les paramètres cinétiques d'une simulation CKMC sont basés sur les propriétés cinétiques macroscopiques. Un premier test d'auto-cohérence de la méthode consiste donc à s'assurer de sa capacité à reproduire avec précision la matrice d'Onsager.

1.3.2.1 Mesure de la matrice d'Onsager par simulation CKMC

Une mesure par simulation CKMC de la matrice d'Onsager est donc effectuée. Un système de 48^3 cellules de 64 atomes est utilisé à cette fin. Une mesure effectuée sur $40000MCS$ ($1MCS = 1$ tentative d'échange par cellule du système) permet d'obtenir la courbe présentée figure 1.3. Les résultats de mesure de la matrice d'Onsager lors de simulations CKMC y sont comparés avec les valeurs de cette même matrice ayant servi à la paramétrer. On peut y observer un accord quantitatif entre les résultats par simulations CKMC et les valeurs de référence, ceci pour tous les termes de la matrice d'Onsager. Un accord moins précis peut cependant être noté concernant le terme de corrélation L_{AB} . Ce terme impliquant 3 cellules différentes, il peut être plus sensible aux inhomogénéités de concentration.

1.3.2.2 Effets cinétiques de taille finie

Si des résultats quantitativement bons sont obtenus dans le domaine concentré, un écart est perceptible dans le domaine dilué. Cet écart est mis en évidence sur

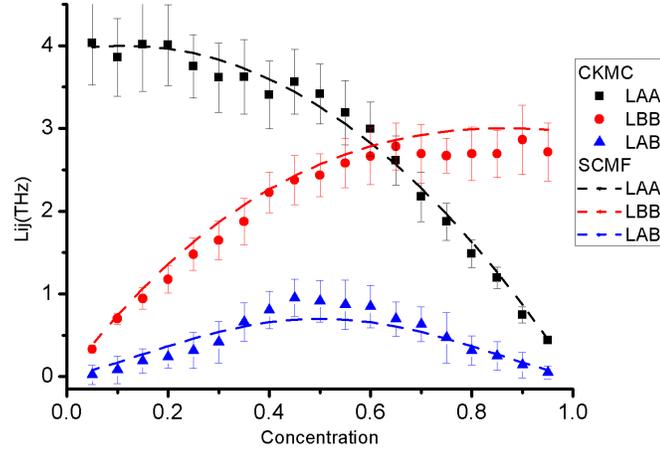


FIGURE 1.3 – Matrice d’Onsager d’un alliage modèle mesurée par simulation CKMC et comparée aux valeurs de référence obtenues par la méthode SCMF. Un modèle de transition “double salto” est employé. Les lignes discontinues figurent les valeurs SCMF de référence, les symboles les mesures par simulations CKMC. Les barres d’erreur représentent les écarts types des résultats sur 40 mesures indépendantes. $T = 1.5T_c$

la figure 1.4, où le terme L_{BB} est représenté dans la limite diluée pour le même système que précédemment. On y observe un écart important entre les résultats des simulations CKMC et les paramètres d’entrée issus du modèle SCMF. Cet écart semble dépasser 50% pour les plus faibles concentrations, invalidant *a priori* tout résultat issu de telles simulations dans la limite diluée. Il est représenté jusqu’à une concentration en soluté de 3% atomique, au-delà de laquelle il diminue fortement. Cet écart est notable à toute température, même infinie, et ce jusqu’à une concentration $c_B \approx \frac{2}{N_{tot}}$.

Il est nécessaire de s’intéresser en détail aux conséquences de la discrétisation des échanges afin de comprendre l’origine de cet écart. La matrice d’Onsager est une grandeur macroscopique, caractérisée par la concentration moyenne seulement du système considéré. Les taux de transitions sont eux *a priori* des fonctions de chacune des concentrations des deux cellules impliquées. Une telle dépendance disparaît lors du développement au premier ordre effectué pour des cellules infinies mais demeure pour des cellules finies. Ceci est particulièrement important dans la limite diluée, lorsqu’une cellule peut être entièrement dépourvue d’atomes de soluté. Prenons l’exemple de deux cellules, l’une contenant une lacune et un atome de soluté B , tandis que l’autre est remplie d’atomes A : la probabilité d’un échange V-B entre les cellules est nulle tandis qu’elle devient non nulle lorsque l’atome B est dans la cellule opposée. Dans ces deux cas, la concentration moyenne de l’ensemble

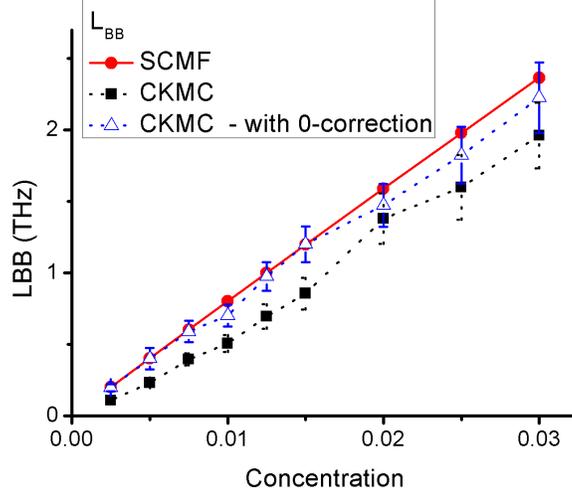


FIGURE 1.4 – Effet de la 0-correction sur le terme L_{BB} de la matrice d’Onsager d’un alliage modèle mesuré par simulation CKMC et comparé aux valeurs de référence obtenues par la méthode SCMF dans la limite diluée en B . Un modèle de transition “double salto” est employé. La ligne continue figure les valeurs SCMF de référence, les carrés pleins les mesures par simulations CKMC en l’absence de 0-correction, les triangles vides les mêmes mesures avec 0-correction. Les barres d’erreur représentent les écarts types des résultats sur 40 mesures indépendantes à $T = 1.5T_c$.

des deux cellules a pourtant été conservée, mais les taux d’échanges sont radicalement différents. En l’absence d’une telle information à l’échelle des cellules, un taux d’échange constant peut être choisi pour tout échange *réalisable*. Celui-ci est choisi pour obtenir un accord avec la moyenne macroscopique décrite par la matrice d’Onsager. Un modèle plus fin que celui présenté précédemment, prenant en compte ces transitions interdites, doit alors être employé. Ce taux d’échange est ensuite calculé pour être cohérent avec la matrice d’Onsager. Si l’on reprend l’exemple précédent, le taux de transition pour l’échange $B - V$

$$-SL_{BV}(c) = \sum_{p,q/c} P(p,q)W_0^{BV}(p,q) = \sum_q P(2cN_{tot} - q, q)W_0^{BV}(2cN_{tot} - q, q) \quad (1.32)$$

où c est la concentration moyenne en atome de soluté sur les deux cellules, p, q les populations d’atomes de soluté de chacune des cellules dans une configuration donnée, P la probabilité d’une telle configuration. Si le taux de transition réduit $W_0^{BV}(p, q)$ est considéré constant pour $q \neq 0$, cette équation se réduit à :

$$-SL_{BV}(c) = (1 - P(2cN_{tot}, 0))W_0^{BV} \quad (1.33)$$

Cette probabilité peut être calculée à l’aide des Hamiltoniens effectifs. S’agissant ici seulement d’apporter une correction que l’on espère mineure, on peut considérer

dans une approche de type champ moyen l'approximation selon laquelle toutes les configurations atomiques ont le même poids. Ceci permet d'écrire :

$$P(2cN_{tot}, 0) = \frac{C_{N_{tot}-1}^{2cN_{tot}}}{C_{2N_{tot}-1}^{2cN_{tot}}} \xrightarrow{N_{tot} \gg 1} \left(\frac{1}{2}\right)^{2cN_{tot}} \quad (1.34)$$

où $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$. Des expressions similaires sont facilement obtenables pour les autres taux de transition (le lecteur intéressé pourra se référer à l'annexe B). L'effet d'une telle correction de l'état zero (0-correction) sur la matrice d'Onsager a été mesurée et est représentée figure 1.4. Ce modèle très simple montre son efficacité à corriger cet effet de discrétisation sur les propriétés cinétiques.

1.3.3 Naissance et mort d'un précipité

La méthode de paramétrisation des simulations CKMC ayant été établie, il est temps de la mettre en application. Dans un premier temps, la cinétique de dissolution d'un précipité est observée. La question plus audacieuse de la précipitation est ensuite abordée. Ces processus illustrent à la fois la capacité de la méthode à décrire une cinétique complexe et sa précision thermodynamique. Le processus de germination permet aussi d'illustrer les aspects stochastiques de la méthode.

Les simulations CKMC y sont systématiquement comparées aux simulations AKMC correspondantes. Ces dernières sont effectuées dans le cadre d'un traitement conservatif de la concentration de lacunes. Aucune renormalisation des temps n'a été effectuée. Les temps indiqués n'ont donc qu'un sens relatif permettant la comparaison entre simulations CKMC et AKMC, mais n'ont pas de sens physique intrinsèque.

Ces cinétiques sont suivies au moyen de la mesure de la distribution des cellules $P(N)$ en fonction de leur population N en soluté B . A divers instants, dans une simulation CKMC, le nombre de cellules peut être mesuré pour chaque population d'atomes de soluté qu'elle contienne. Dans une simulation AKMC, le système peut être découpé en cellules virtuelles identiques aux cellules CKMC dans lesquelles la population est mesurée de même, permettant d'obtenir des grandeurs directement comparables. Les propriétés à longues distances étant largement déterminées par les aspects thermodynamiques d'une part, et l'approximation d'équilibre local s'y appliquant plus facilement, une faible différence entre simulations CKMC et AKMC y est attendue. la mesure de distribution de cellule permet d'observer avec précision les fluctuations à l'échelle des cellules, qui sont susceptibles de montrer le plus de différence lors des régimes transitoires. Lorsque peu de cellules affichent une population donnée, la forme intégrale de la distribution des cellules $\sum_0^{N_0} P(N)$ est plus significative, en permettant de lisser les résultats sur plusieurs populations afin de mettre en évidence la tendance générale. Une telle représentation sera donc utilisée dans ce cas. Enfin des coupes par plan de cellules sont données afin de compléter ces données par une information spatiale en permettant de visualiser la microstructure.

1.3.3.1 Dissolution d'un précipité

La dissolution d'un précipité est un exemple de phénomène transitoire susceptible d'être décrit par des simulations CKMC. Des simulations d'un tel phénomène ont été effectuées sur le système de référence présenté au paragraphe 1.3.1.

A $T = 1.5T_c$, les atomes A et B sont complètement miscibles. Un système de 192^3 sites atomiques est considéré. Dans une matrice pure d'atomes A , un précipité pur de 40 000 atomes de B est placé. Sa dissolution est observée par simulations AKMC et CKMC. Dans ce dernier cas, 48^3 cellules de 64 sites chacune décrivent le système, et le précipité est constitué de 640 cellules de 64 atomes.

Les figures 1.5 et 1.6 montrent de telles distributions de probabilités à différents moments de la dissolution. On peut observer au début de la simulation une certaine différence entre les simulations AKMC et CKMC. La figure 1.5 montre que initialement le précipité reste plus homogène dans le cas d'une simulation AKMC que dans la simulation CKMC correspondante : les cellules de populations entre 15 et 35 atomes de solutés y sont relativement nombreuses alors qu'elles sont absentes des simulations AKMC, tandis qu'à l'inverse des cellules de population supérieure à 60 existent encore dans les simulations AKMC alors qu'elles ont disparu des simulations CKMC. La simulation CKMC semble ainsi avoir progressé un peu plus rapidement au début de la dissolution du précipité. Cependant cette différence de vitesse s'atténue fortement avec le temps comme le montre cette même figure. La figure 1.6 présentant des coupes dans le plan (001) de la boîte de simulation montre de même des profils très similaires de dissolution du précipité par simulation CKMC et AKMC. La différence dans les comportements cinétiques initiaux peut être imputée au temps nécessaire au système décrit à l'échelle atomique pour atteindre l'équilibre local, mais aussi à la difficulté pour une simulation CKMC à décrire les interfaces, notamment dans le cas d'interfaces dont la largeur peut être inférieure à la dimension d'une cellule. Elle se montre par contre précise pour décrire la diffusion dans un système plus homogène qui se produit lors de temps plus longs.

Une cinétique équivalente peut être observée à une température inférieure à la température critique. La figure 1.7 illustre une telle cinétique à la température $T = 0.8T_c$. A cette température, la limite de solubilité est de 13% atomique, ce qui a conduit à choisir un précipité de concentration en soluté B de 12.5% atomique plongé dans une matrice de A pure comme situation initiale afin que la cinétique se déroule entièrement dans le domaine de miscibilité. Comme à $T = 1.5T_c$, on constate à nouveau une différence aux temps courts, qui est cependant beaucoup plus faible. Un accord quantitatif est obtenu sur 4 décades de populations, avec une imprécision apparaissant sur la queue de la distribution seulement.

1.3.4 Précipitation

Une solution sursaturée d'un alliage à tendance à la démixtion tend à se séparer en deux phases distinctes afin de minimiser son énergie. Deux régimes principaux sont traditionnellement utilisés pour décrire les cinétiques de précipitation. Le premier est le régime de germination-croissance, dans lequel les fluctuations thermiques permettent de dépasser la barrière énergétique de germination, induisant l'appari-

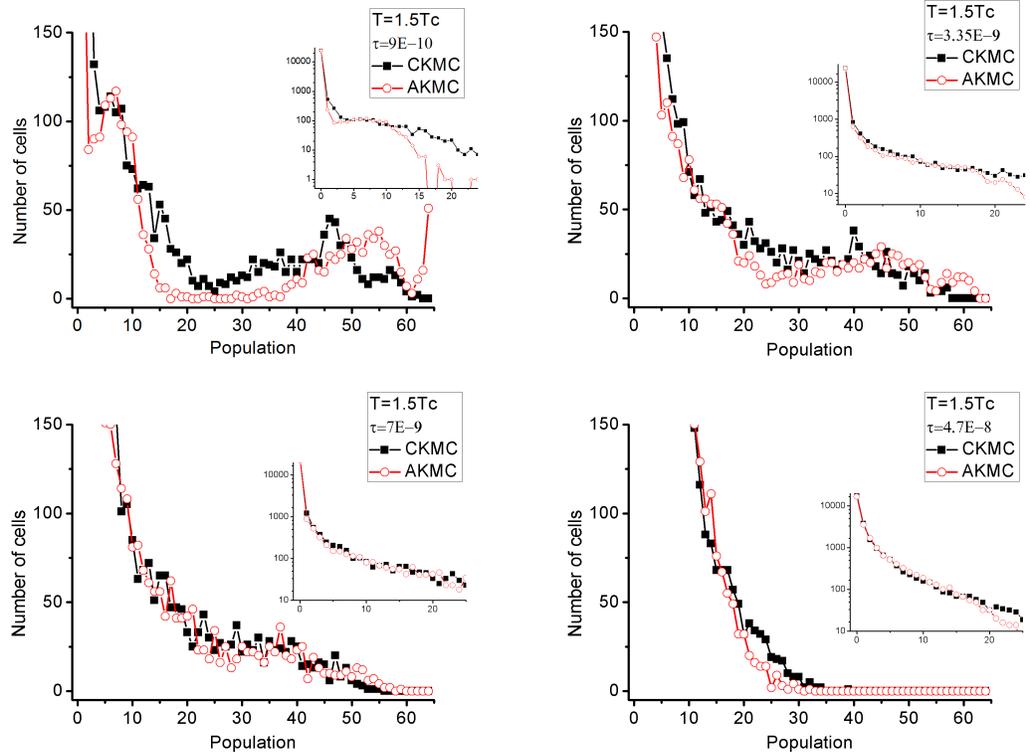


FIGURE 1.5 – Distribution des cellules en fonction de la population de soluté B qu'elles contiennent, lors de la simulation de la dissolution d'un précipité pure dans une matrice vide de soluté à une température $T = 1.5T_c$, après différent temps. Les carrés pleins représentent les résultats de simulation CKMC, les ronds vides ceux de simulation AKMC. En encart se trouve la distribution aux faibles populations en échelle logarithmique.

tion d'un noyau d'une phase α stable, qui croît ensuite par diffusion. Dans le second régime, dit de décomposition spinodale, aucune barrière énergétique ne s'oppose à la germination d'une phase stable et le système se décompose spontanément, en tout point où une évolution est possible. Une littérature abondante explore cette question, dans laquelle on peut citer notamment les revues de Bray *et al.* [34] et de Binder *et al.* [27, 28]. La capacité des simulations CKMC à reproduire de tels régimes cinétiques en accord avec les simulations AKMC a été examinée.

1.3.4.1 Précipitation dans un alliage faiblement sursaturé

Des simulations AKMC et CKMC ont été effectuées sur le système de référence à une température $T = 0.6T_c$ pour suivre l'évolution d'une solution aléatoire de concentration $c = 0.08$ supérieure à la limite de solubilité $c_s \approx 0.02$ du système

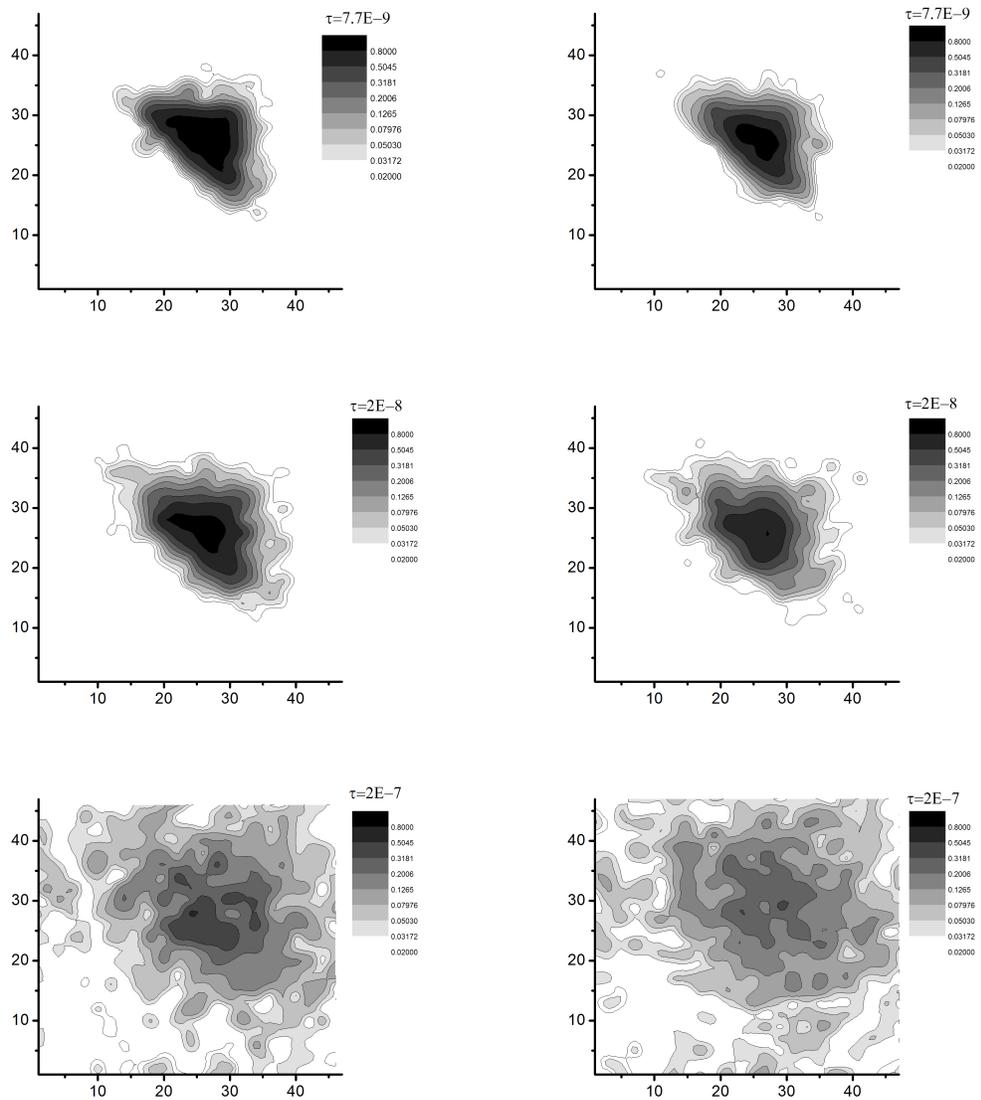


FIGURE 1.6 – Coupe de la boîte de simulation lors de la simulation de la dissolution d'un précipité de B à la température $1.5T_c$. A gauche par une simulation CKMC, à droite une simulation AKMC de référence.

à cette température. Lors des premiers stades, les simulations CKMC semblent bien rendre compte de la distribution de concentration. La figure 1.8 montre la distribution de probabilité cumulée des cellules en fonction de leur population en

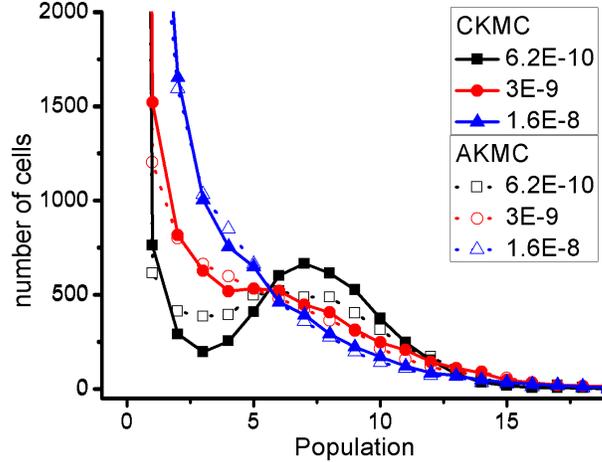


FIGURE 1.7 – Distribution des cellules en fonction de leur population en soluté B qu'elles contiennent, à une température $T = 0.8T_c$, pour différents temps de simulation. Les symboles pleins représentent les résultats lors d'une simulation CKMC, les vides lors d'une simulation AKMC

soluté B . Une bonne restitution de son étalement avec le temps par les simulations CKMC apparaît, même si sa queue demeure légèrement sous-évaluée comme il peut être constaté sur le graphique inférieur de cette même figure 1.8.

Après germination, une différence notable apparaît entre les distributions AKMC et CKMC. Sur la figure 1.10 qui représente la distribution de cellules cumulée, on constate pour les simulations CKMC une surreprésentation très nette des cellules de concentration $c \approx 1/2$. Lorsque l'on compare avec la courbe du nombre cumulé d'atomes de soluté présenté figure 1.10 en partie basse, on constate que les atomes qui sont concentrés dans quelques cellules de précipité dans les simulations AKMC sont divisés entre des cellules de concentration $c \approx 1$ et des cellules de concentration $c \approx 1/2$, tandis que la matrice est identique dans les deux types de simulation. Ceci semble indiquer que si les simulations CKMC permettent de reproduire avec une grande précision la manière dont les précipités drainent les atomes de soluté et appauvrissent la matrice, les précipités eux-mêmes semblent mal décrits par les simulations CKMC. L'observation de coupes transverses de la boîte de simulation permet de constater une différence morphologique entre les précipités issus de simulations AKMC et CKMC. La figure 1.9 montre de telles coupes, effectuées à différents moments de la précipitation. On y distingue clairement l'apparition de précipités beaucoup plus nombreux dans le cas des simulations CKMC que dans les simulations AKMC. Ces précipités, parfois très proches, ne coalescent pas dans les simulations CKMC tandis que les distances entre précipités dans les simulations AKMC sont beaucoup plus grandes. De plus ces précipités semblent vider leur en-

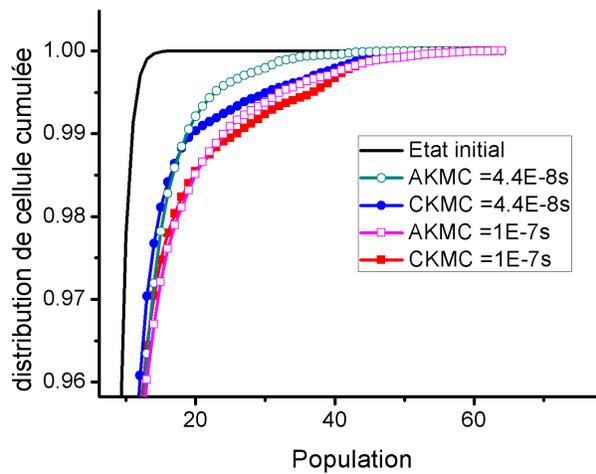
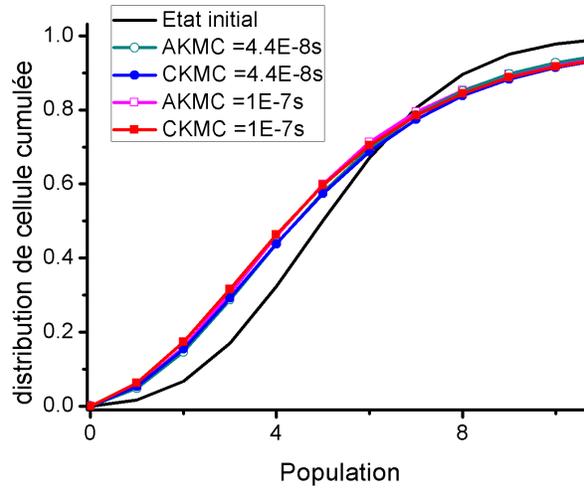


FIGURE 1.8 – Distribution cumulée des cellules en fonction de leur population en soluté B lors d'une simulation de précipitation à faible sursaturation dans une matrice de concentration 0.08, à une température $T = 0.6T_c$ après un temps $\tau = 4.4 \cdot 10^{-8} s$ (symboles ronds) et un temps $\tau = 1 \cdot 10^{-7} s$ (symboles carrés). Les symboles pleins représentent les résultats de simulations CKMC, les symboles vides ceux de simulations AKMC.

vironnement direct de tout atome de soluté dans les simulations CKMC, tandis que lors des simulations AKMC les précipités présentent une interface moins abrupte avec la matrice. Enfin les précipités semblent se former trop rapidement dans les

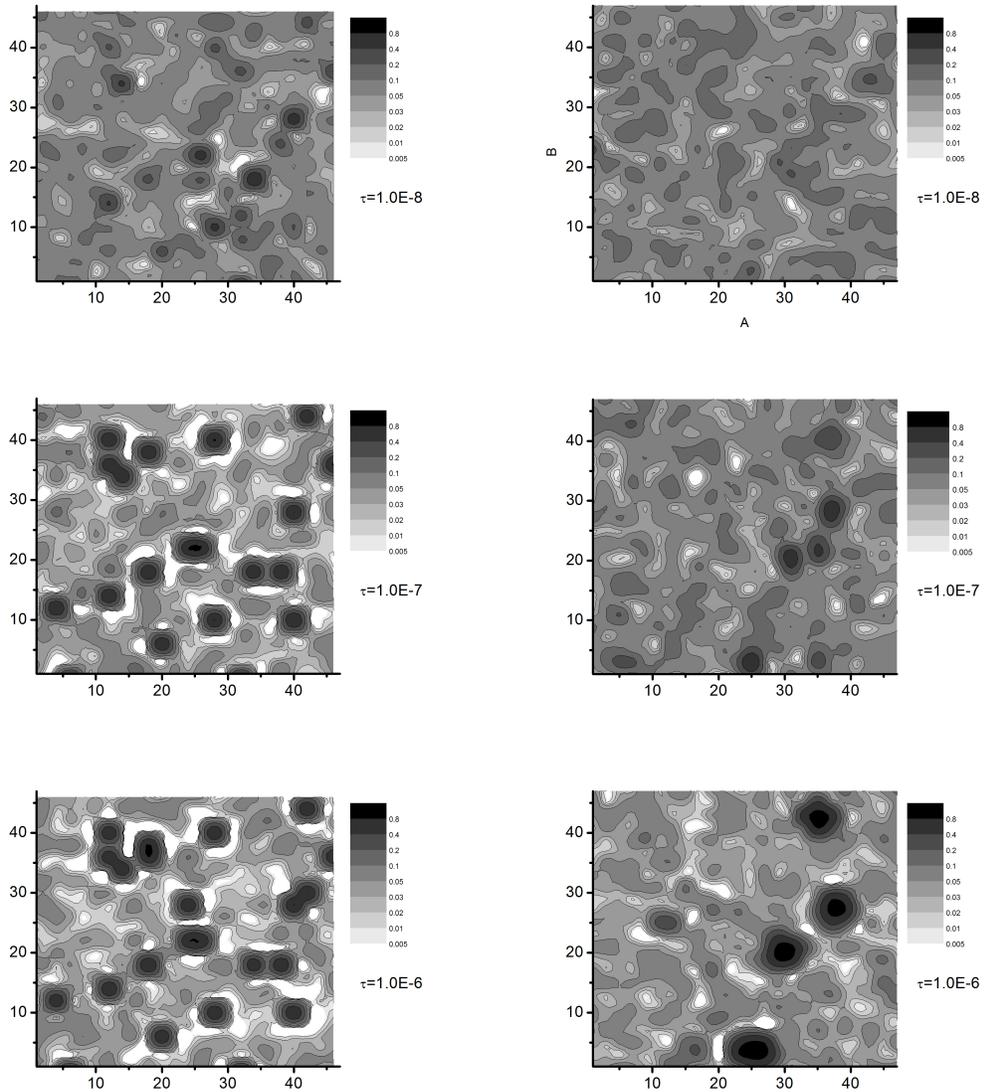


FIGURE 1.9 – Coupe de la boîte de simulation lors de la simulation d'une précipitation dans une solution à 8% atomique de soluté B à la température $0.6T_c$. A gauche se trouve les simulations CKMC, à droite les simulations AKMC de références.

simulations CKMC. Ceci peut s'expliquer par l'emploi de l'hypothèse d'équilibre local. Cette mise à l'équilibre à l'intérieur d'une cellule est supposée instantanée alors qu'elle prend en réalité un certain temps : elle nécessite la rencontre des atomes

de soluté pour former le germe du précipité. Ce temps n'est pas décompté dans la méthode CKMC : il pourrait expliquer le décalage temporel qui apparaît lors de la germination entre les deux méthodes de simulation.

La diffusion dans le domaine de miscibilité étant bien décrite, on peut espérer que le temps de germination et le nombre de germes soient alors bien simulés par les simulations CKMC dans les cas où la taille critique de germination dépasse celle des cellules. La théorie classique de germination permet d'évaluer la taille critique que le germe doit atteindre pour entraîner la précipitation. En considérant un précipité sphérique et en utilisant l'approximation de Bragg-Williams (détaillée au paragraphe 2.1.2) pour l'énergie libre, on trouve dans la limite diluée [142] :

$$N_c = \frac{2\beta\Omega A\epsilon}{\ln(S)}, \quad (1.35)$$

où N_c est le nombre de sites dans le germe critique, S le rapport de la concentration de la matrice à la limite de solubilité, β la température inverse, Ω l'énergie d'ordre et ϵ un facteur géométrique lié à l'orientation des interfaces et $A = \frac{2}{3} \frac{4\pi}{(4\pi/3)^{2/3}}$. Dans les conditions des simulations précédentes, un tel calcul conduit à un nombre de sites $N_c \approx 12$ dans le germe critique. La taille critique du germe est nettement inférieure à la taille des cellules. Avec des sursaturations plus faibles, des germes critiques plus grand que les cellules peuvent être obtenus et l'on peut s'attendre à une meilleure description de la germination par simulation CKMC.

La méthode CKMC, avec sa méthode de paramétrisation actuelle, semble ainsi incapable de rendre compte de la précipitation par germination-croissance dans le cas général. La différence entre simulations CKMC et AKMC peut s'expliquer par le temps de mise à l'équilibre intra-cellulaire. Dans un tel cas, des simulations de germination-croissance dans des systèmes où le germe critique est plus grand que les cellules considérées, et où l'approximation d'équilibre local est vérifiée, devraient cependant se montrer plus satisfaisantes. Dans cette étude préliminaire, les simulations n'ont pas été effectuées dans le cas le plus propice, et l'on peut espérer qu'à de plus faibles sursaturations un meilleur accord soit obtenu.

1.3.4.2 Régime de décomposition spinodale

Des simulations similaires ont été effectuées dans le régime de décomposition spinodale. Dans ce régime, l'approximation d'équilibre local est discutable [28]. Celle-ci se trouvant à la racine de la paramétrisation tant thermodynamique que cinétique effectuée, on peut s'attendre à ce que les simulations CKMC soient incapables de décrire correctement un tel phénomène.

Les simulations effectuées à une température $T = 0.6T_c$ confirment cette attente. La figure 1.11 montre la distribution de cellules lors de l'évolution d'une solution à 40% atomique de B par simulation CKMC et AKMC. On peut constater la différence qualitative entre les deux comportements, où dans le cas des simulations AKMC une distribution quasi-uniforme des populations de cellules est observée, tandis que le pic original à 40% demeure dans le cas de simulations CKMC même après germination de la phase diluée. Cette opposition des comportements est aussi

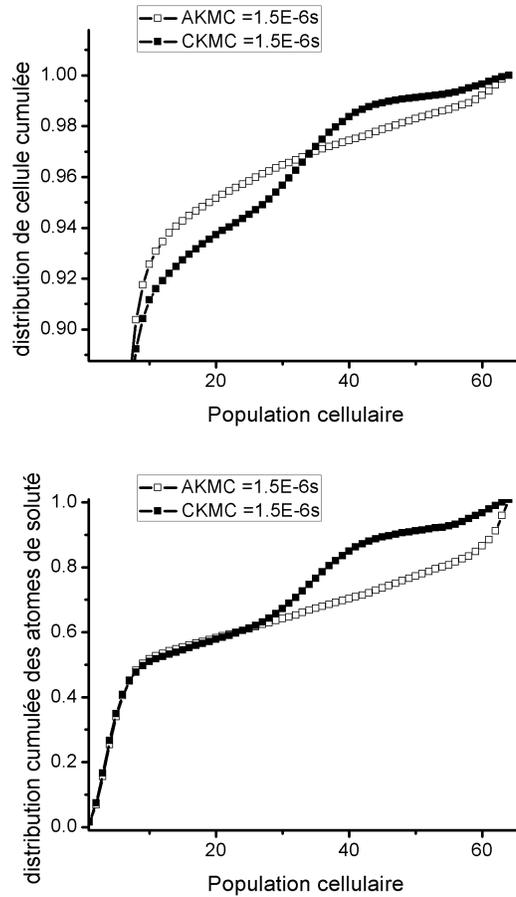


FIGURE 1.10 – En haut (resp. en bas) Distribution cumulée des cellules (resp. des atomes de solutés) en fonction de leur population en soluté B lors d'une simulation de précipitation dans une matrice de concentration 0.08, à une température $T = 0.6T_c$ après un temps $\tau = 1.5E - 6s$. Les symboles pleins représentent les résultats de simulation CKMC, les symboles vides ceux de simulation AKMC.

observable figure 1.12 où des coupes transverses de la boîte de simulation sont représentées à différents instants. Les simulations AKMC et CKMC y présentent des aspects différents dès les premiers instants. De telles simulations semblent confirmer l'incapacité des simulations CKMC à reproduire correctement l'évolution cinétique d'un système où l'approximation de l'équilibre local n'est pas applicable à l'échelle des cellules tel que c'est le cas dans le régime cinétique de décomposition spinodale.

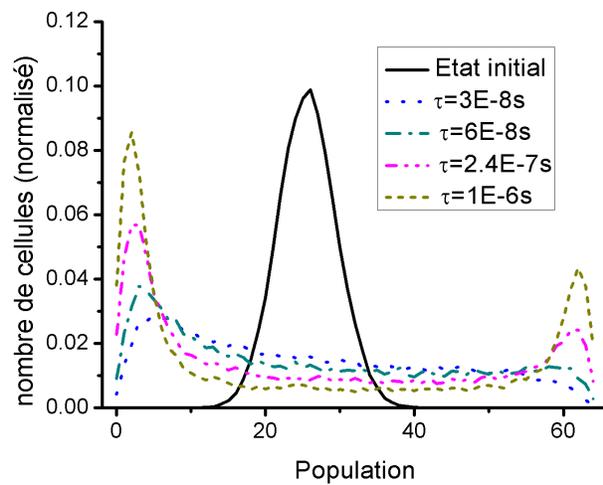
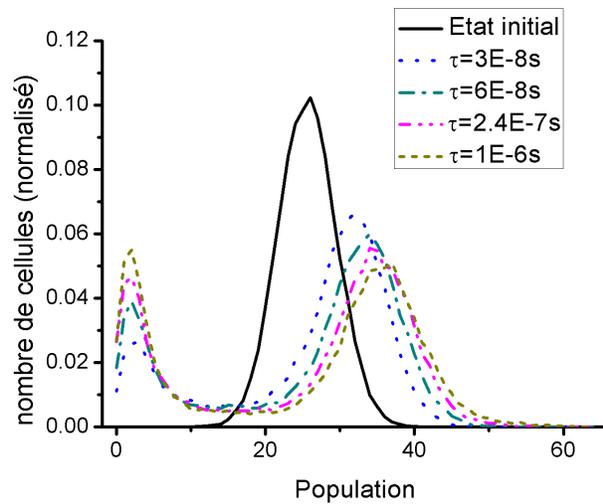


FIGURE 1.11 – Distribution des cellules en fonction de leur population de soluté obtenue lors d’une simulation de décomposition spinodale d’une solution aléatoire de concentration 0.4, à une température $T = 0.6T_c$. En haut se trouvent les résultats par simulation CKMC, en bas par simulation AKMC. En ligne noire continue se trouve la configuration initiale, tandis que les lignes pointillées figurent les distributions aux temps ultérieurs.

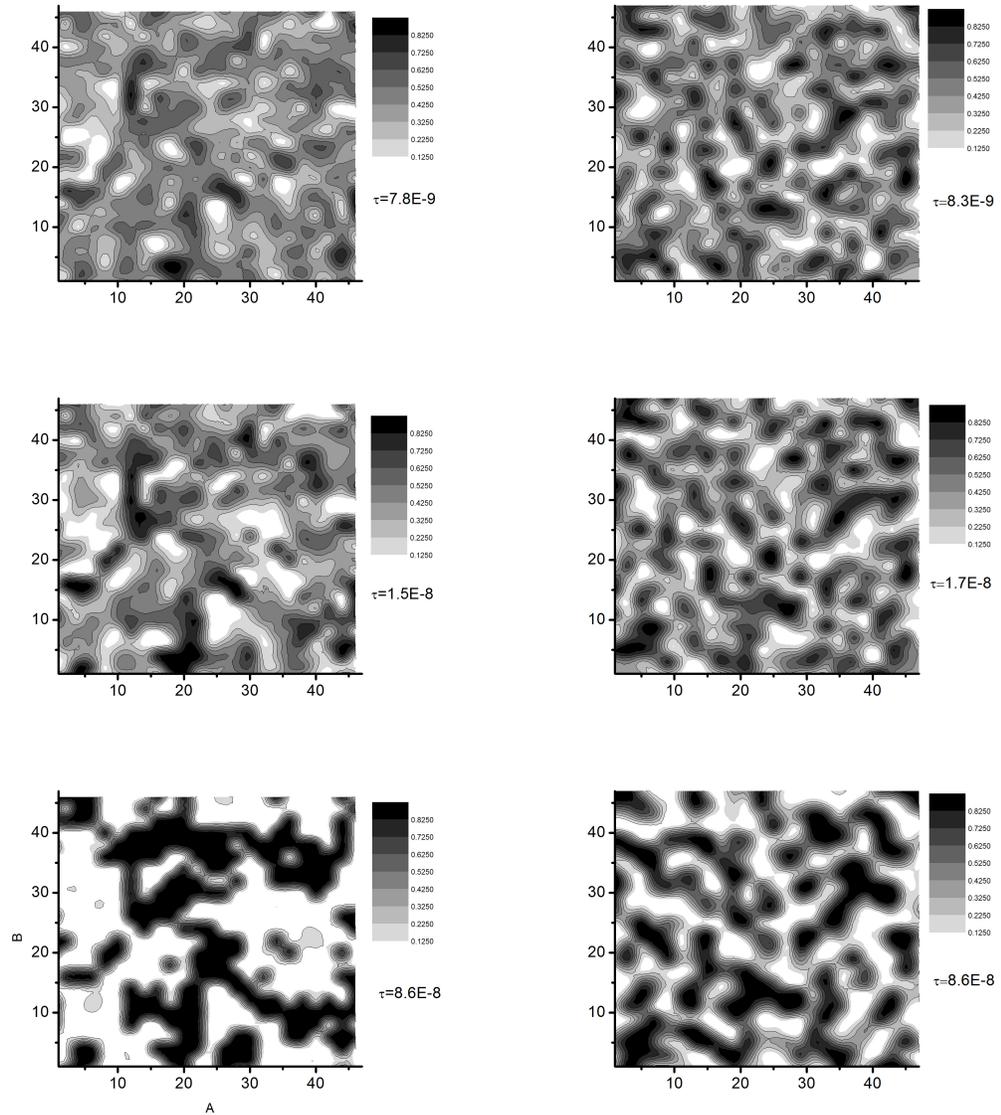


FIGURE 1.12 – Coupes de la boîte de simulation lors de la simulation d'une précipitation dans une solution à 40% atomique de soluté B à la température $0.6T_c$. A gauche se trouvent les simulations CKMC, à droite les simulations AKMC de références.

1.3.4.3 Précipité dans une solution sursaturée

La dissolution d'un précipité ayant été observée d'une part, et la germination d'autre part, l'évolution d'un précipité placé dans une solution sursaturée peut être

considérée. A une température inférieure à la température critique, un précipité de concentration c_p est placé dans une matrice de concentration c_m sursaturée en soluté. Etant donné les résultats précédents, on peut attendre de telles simulations un bon accord entre les simulations CKMC et AKMC lorsque les sursaturations demeurent faibles. Si la concentration de la matrice dépasse la limite de solubilité, une cinétique mixte avec précipitation et diffusion est attendue.

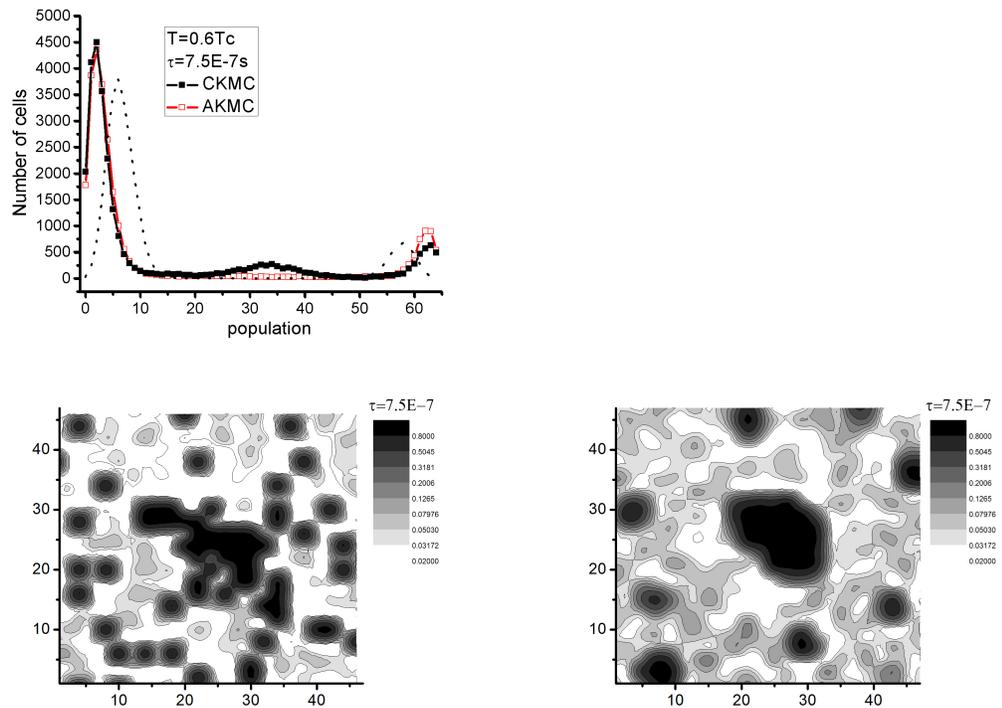


FIGURE 1.13 – Simulation d'évolution d'un précipité de concentration 0.9 dans une matrice de concentration 0.1 après un temps $\tau = 7.5E - 7s$, à une température $T = 0.6T_c$. En haut : distribution des cellules en fonction de leur population en soluté B En pointillé noir se trouve la configuration initiale, tandis que les symboles pleins représentent les résultats de simulation CKMC, les vides ceux de simulation AKMC. En bas : coupe transverse de la boîte de simulation dans le plan (001), à gauche par simulation CKMC, à droite par simulation AKMC.

De telles simulations ont été effectuées pour un système de 192^3 sites atomiques, où un précipité couvrant 64^3 sites est placé. Les figures 1.13 et 1.14 illustrent l'évolution d'un tel système à une température $T = 0.6T_c$. Comme lors des simulations de cinétique dans le régime de germination-croissance, la figure 1.13 montre une surpopulation de cellules de concentration $c \approx 1/2$, tandis que la matrice apparaît

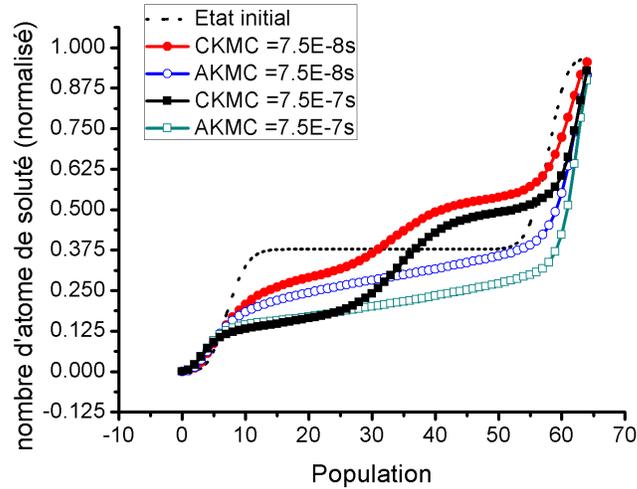


FIGURE 1.14 – Distribution cumulée des atomes de solutés en fonction de la population en soluté B des cellules lors de l'évolution d'un précipité de concentration 0.9 dans une solution sursaturée de concentration 0.1, à une température $T = 0.6T_c$. En pointillé noir se trouve la configuration initiale, tandis que les ronds représentent la situation après $\tau = 7.5E - 8s$ et les carrés après un temps $\tau = 7.5E - 7s$. Les symboles pleins représentent les résultats de simulation CKMC, les symboles vides ceux de simulation AKMC.

très bien décrite. La figure 1.14 complète cette analyse en montrant la répartition des atomes de soluté. Il y apparaît que la répartition des atomes de soluté entre la matrice et les précipités est bien reproduite par les simulations CKMC. Cependant, les atomes situés dans le précipité sont divisés entre des cellules quasi-pleines et des cellules de concentration $c \approx 1/2$, tandis qu'ils occupent quasi-exclusivement des cellules quasi-pleines dans les simulations AKMC.

Cette différence peut être expliquée par la différence de morphologie des précipités apparaissant dans les coupes transverses. Les précipités relativement sphériques se formant par simulation AKMC contrastent avec les précipités anguleux des simulations CKMC. Le précipité initial s'est lui-même déformé pour s'arrondir dans la simulation AKMC, alors qu'il a adopté un profil encore plus anguleux en simulation CKMC. Il est à noter que les coupes ayant été effectuées dans le plan (001) et non dans le plan (111) des liens entre cellules premières voisines, elles montrent les cellules secondes voisines côte à côte, tandis que les premières voisines sont hors-plan. Les cellules n'interagissant que lorsqu'elles sont premières voisines, ceci peut expliquer les formes torturées qu'adoptent les précipités dans le plan d'observations, mais qui sont liées par des cellules hors-plan. Une prise en compte d'interactions entre cellules secondes voisines est donc susceptible de corriger un tel défaut en encourageant les précipités à adopter une forme plus compacte, et donc plus sphérique.

Une telle différence est susceptible de s'atténuer lorsque les interfaces s'étalent sur de plus grandes distances, permettant de lisser les interfaces. Un tel cas est illustré figure 1.16, où est représentée la distribution de cellules obtenue à une température $T = 0.9T_c$. On peut constater que dans ce cas, où l'interface est plus étendue, la distribution est mieux restituée par la simulation CKMC. La matrice est par contre restituée avec moins de fidélité.

L'observation de la coupe transverse de la boîte de simulation présentée figure 1.15 confirme la tendance des interfaces à s'échancrer plus nettement dans les simulations CKMC. Enfin il est important de souligner l'accord quantitatif global sur la cinétique du phénomène. La matrice est rapidement très bien décrite par les simulations AKMC et si la morphologie des précipités est à corriger, on peut noter que la germination a bien lieu dans les simulations CKMC comme AKMC.

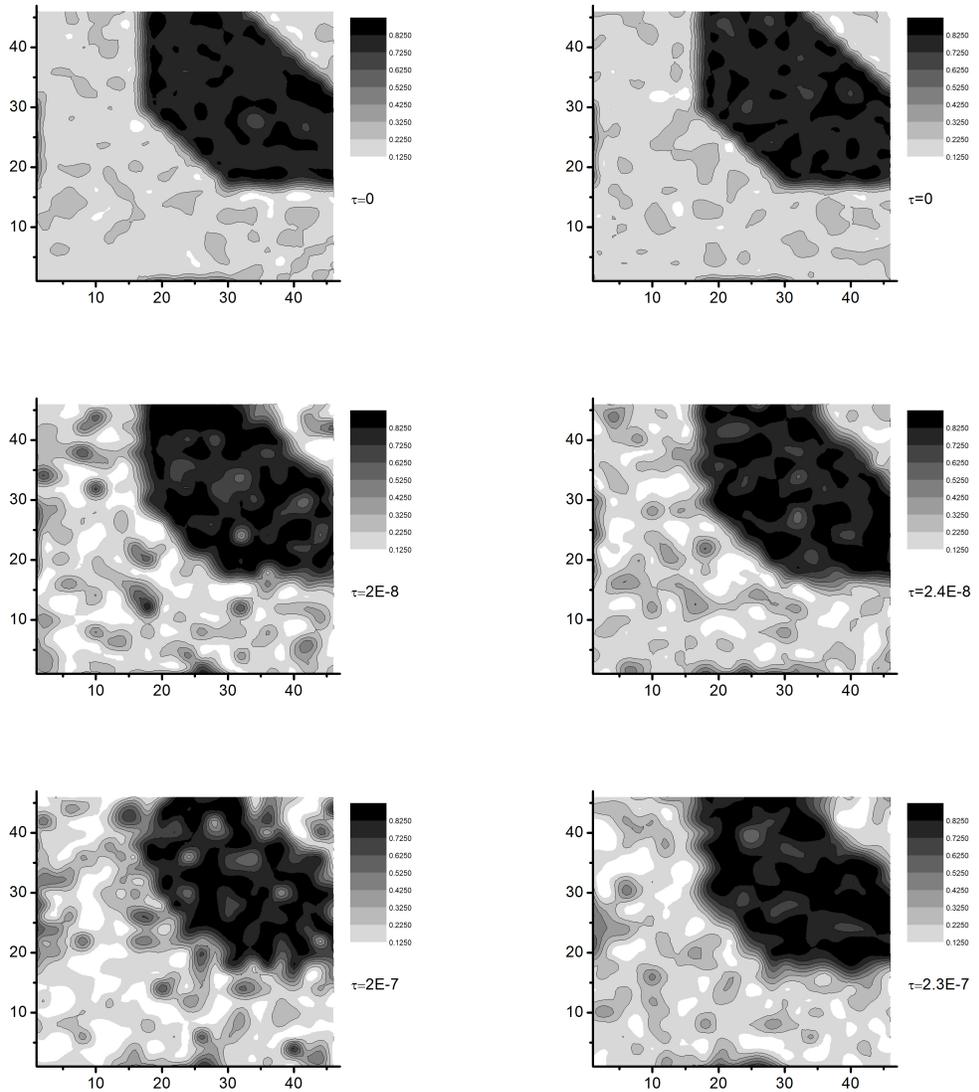


FIGURE 1.15 – Coupe de la boîte de simulation lors de la simulation de l'évolution d'une solution sursaturée 20% atomique de soluté B à la température $0.9T_c$ en présence d'un précipité. A gauche se trouvent les simulations CKMC, à droite les simulations AKMC de référence.

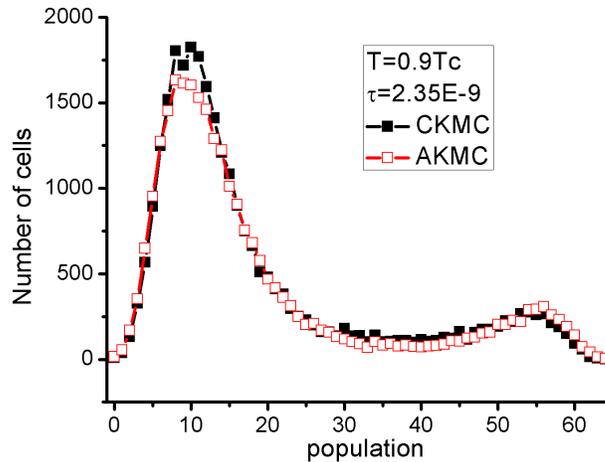


FIGURE 1.16 – Distribution des cellules en fonction de leur population en soluté B qu'elles contiennent, lors d'une simulation de croissance d'un précipité de concentration 0.8 dans une matrice de concentration 0.2, à une température $T = 0.9T_c$, après un temps de simulation de $2.35E-9$ s. Les carrés pleins représentent les résultats d'une simulation CKMC, les carrés vides ceux d'une simulation AKMC.

1.4 Conclusion

Les simulations Monte Carlo Cinétique à l'échelle atomique permettent de simuler admirablement les transformations de phase diffusives et la cinétique de formation des microstructures. Leur coût en temps de calcul limite malheureusement leurs possibilités. Les méthodes à l'échelle mésoscopique telles que le champ de phase ou le Monte Carlo à gros grains permettent quant à elles de s'affranchir d'une telle limite, mais leur capacité prédictive concernant la cinétique de formation des microstructures est limitée à l'heure actuelle. Une de leur principale limitation provient des difficultés qui apparaissent pour décrire les échelles intermédiaires entre microscopique et macroscopique, où chaque point de la grille de simulation décrit au maximum quelques milliers de sites atomiques. L'approximation continue n'y est plus valable et les interactions entre sites de la grille de simulation mésoscopique y sont importantes.

Afin de prendre en compte ces difficultés, une méthode mésoscopique de simulation numérique des alliages a été développée, la méthode Monte Carlo Cellulaire. Cette méthode repose sur des échanges discrets d'atomes entre cellules regroupant de quelques dizaines jusqu'à un nombre quasi-infini de sites.

Le principe des simulations CKMC a été détaillé, ainsi que la description sous-jacente d'un système lors d'une telle simulation. La possibilité de paramétrer rigoureusement les aspects cinétiques des simulations CKMC a été montrée pour des

cellules de dimensions quasi-infinies. Pour des cellules de taille finie, des problèmes liés à la discrétisation des échanges et des concentrations cellulaires apparaissent, qui ne peuvent être résolus sans approximation. Dans une approche phénoménologique, des jeux de fréquences d'échange ont été proposés afin de permettre de reproduire les propriétés cinétiques moyennes d'un système, et ce pour tout type de matrice d'Onsager.

La capacité de telles simulations à reproduire en pratique les couplages de flux et les corrélations cinétiques a été vérifiée, mettant en évidence des effets de discrétisation sur la cinétique. Une procédure simple basée sur une approche de type champ moyen pour les corriger a été ensuite proposée, menant à une très bonne restitution de la matrice d'Onsager dans la limite diluée comme dans les solutions concentrées. Les simulations CKMC montrent ainsi leur capacité à reproduire les corrélations cinétiques. Il est à noter que le lien ainsi effectué entre les propriétés cinétiques des simulations AKMC et les simulations CKMC permet de transférer certaines des propriétés établies pour la première. Ainsi une renormalisation des temps par rapport à la concentration de lacunes, telle qu'elle est effectuée pour les simulations AKMC (voir [140] par exemple), peut être appliquée de manière très similaire aux simulations CKMC grâce au traitement explicite de la lacune.

Des simulations hors équilibre ont ensuite été effectuées. Ces simulations ont montré la capacité de la méthode à reproduire les comportements cinétiques observés par simulations AKMC lorsque l'approximation d'équilibre local est valide. Les cinétiques de dissolution de précipité se montrent en accord quantitatif remarquable. Une différence avec les simulations AKMC apparaît lors des premiers instants, qui peut s'interpréter comme le délai nécessaire au système AKMC pour atteindre l'équilibre local. Les stades ultérieurs des simulations CKMC se montrent quant à eux en très bon accord avec les simulations AKMC.

Les simulations CKMC de cinétiques de précipitation lorsque la sursaturation est faible se montrent quant à elles en désaccord quantitatif avec les simulations AKMC. La germination se produit plus rapidement dans les simulations CKMC, et la morphologie des précipités obtenus est très différente. Ces défauts sont aussi observables lors des simulations d'évolution d'un précipité dans une matrice sursaturée. Ils peuvent s'expliquer par l'utilisation de l'approximation d'équilibre local immédiat d'une part et d'un Hamiltonien effectif limité aux interactions entre cellules premières voisines d'autre part. La paramétrisation thermodynamique permet une bonne prise en compte de l'énergie d'interface, mais sa répartition entre cellules premières voisines, secondes voisines etc. demeure libre. La paramétrisation utilisée ne considérant que des interactions entre sites cellulaires premiers voisins, elle ne privilégie pas particulièrement les formes compactes pour les précipités de petite taille. Une autre répartition de l'énergie d'interface entre cellules premières et secondes voisines serait susceptible d'aboutir plus facilement à des précipités sphériques comme ils sont obtenus en simulation AKMC.

Des simulations ont aussi été effectuées dans le domaine de la décomposition spinodale, où l'approximation de l'équilibre local n'est pas valide. Une différence particulièrement marquée est observée entre les simulations AKMC et CKMC, qui produisent des résultats qualitativement différents.

Ces simulations permettent ainsi de tracer les contours du domaine d'application

des simulations CKMC, qui montrent leur efficacité pour les simulations de processus proches de l'équilibre. Une des faiblesses de ces simulations à l'heure actuelle réside dans la description des interfaces. Cette difficulté semble pouvoir être affrontée par la prise en compte d'interactions entre les cellules secondes voisines. Une telle modification de l'Hamiltonien effectif ne représente pas de difficulté formelle, et représente une piste d'amélioration de la méthode. L'autre faiblesse concernant le temps de germination tiens d'aspect plus fondamentalement hors équilibre. Afin de prendre en compte les cas où l'hypothèse d'équilibre local n'est pas applicable, un autre champ que le champ de concentration peut être introduit. Ce champ "d'ordre local", non conservatif, permettrait de décrire la distance à l'équilibre dans une cellule donnée. Un tel développement représente cependant *a priori* de nombreuses difficultés.

Par ailleurs la capacité de la méthode CKMC à reproduire quantitativement les cinétiques dès les plus petites tailles de cellule (64 sites atomiques), allié à sa cohérence formelle avec les simulations AKMC permet de considérer son emploi dans le cadre de simulations adaptatives, où les phases homogènes seraient traitées de manières plus grossières que les interfaces, qui lorsqu'elles sont très étroites peuvent être traitées par un maillage à l'échelle atomique.

Chapitre 2

Construction des grandeurs thermodynamiques à l'échelle mésoscopique à partir de l'échelle atomique

LE premier chapitre a introduit la méthode CKMC de simulation numérique des cinétiques de transformations de phase diffusives. Elle repose sur l'utilisation combinée d'un jeu de fréquences d'échange liées à un Hamiltonien effectif. Ce dernier est nécessaire pour définir les propriétés thermodynamiques du système simulé, qui à travers la force motrice dirige en partie l'évolution d'un système. Ce second chapitre est donc dédié à la paramétrisation de l'Hamiltonien effectif. L'objectif des simulations CKMC étant de couvrir progressivement les échelles depuis l'échelle atomique jusqu'à l'échelle macroscopique, une construction des propriétés thermodynamiques prenant en compte les effets de taille pouvant apparaître aux différentes échelles est nécessaire. Ces effets de tailles sont particulièrement importants au voisinage des transitions de phase du second ordre. Dans leur voisinage la portée des corrélations thermodynamiques diverge ce qui conduit aux phénomènes dit critiques. Ces derniers sont particulièrement intéressants, mais représentent un champ à part d'investigation. Ce travail s'est donc concentré sur les problèmes pertinents dans le reste du diagramme de phase et sur la capacité à les reproduire quantitativement à l'échelle mésoscopique.

Dans une première partie, les possibilités offertes par les méthodes de champ moyen sont présentées et discutées. Devant leurs limitations concernant les effets de taille, une méthode numérique a été développée pour paramétrer l'Hamiltonien effectif. Celle-ci est détaillée dans l'article associé.

2.1 Approche analytique de la thermodynamique : la méthode du champ moyen

La méthode de champ moyen est la méthode analytique la plus classique pour rendre compte des propriétés thermodynamiques d'un système à partir des interactions à l'échelle atomique. Seule sa version la plus simple, l'approximation de Bragg Williams, est généralement connue. Après une brève description de cette dernière, une extension est développée : la méthode de variation d'amas.

2.1.1 Principe du champ moyen et approximation de Bragg Williams

Dans un système où de nombreux degrés de liberté sont couplés, un calcul explicite de tous les degrés de liberté devient rapidement inenvisageable pour obtenir les propriétés du système. L'idée de la méthode de champ moyen consiste à réduire le nombre de degré de liberté traité explicitement, en procédant au calcul d'un nombre réduit d'entre eux seulement, mais soumis à un *champ moyen* reproduisant l'effet global de l'ensemble des autres degrés de liberté sur eux.

2.1.1.1 Fonction de partition du système d'Ising dans l'approximation de Bragg Williams

L'approximation de Bragg-Williams-Gorsky représente la plus simple des approximations de champ moyen pour un alliage sur réseau rigide. Elle consiste à négliger toute corrélation entre les occupations des différents sites du réseau. Prenons l'exemple d'un alliage binaire $A - B$ sur réseau rigide BCC en interaction de premier voisin entre hétéroatomes, système qui nous sert de référence. Considérant n_i^α l'occupation du site i par un atome de type α , l'Hamiltonien atomique d'un tel système est :

$$\mathbb{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \in \{\text{sites}\}} \sum_{j \in \{\text{n.n.}\}} V^{AB} (n_i^A n_j^B + n_i^B n_j^A). \quad (2.1)$$

Dans l'approximation de Bragg-Williams-Gorsky, il est considéré que chacun des sites ne perçoit pas l'occupation explicite, mais seulement leur occupation moyenne :

$$\mathbb{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \in \{\text{sites}\}} \sum_{j \in \{\text{n.n.}\}} V^{AB} (n_i^A c_j^B + n_i^B (1 - c_j^B)), \quad (2.2)$$

où c_i^B est la concentration moyenne en atome B sur un site i . Une telle probabilité peut *a priori* être différentes de la concentration totale c^B , comme par exemple dans le cas des structures ordonnées telles que les structures antiferromagnétique. Cette question est discuté dans des ouvrages tel que [54]. Si l'on considère le cas le plus simple ou la concentration est uniforme, tous les atomes perçoivent un même environnement, et toutes les configurations ont une même énergie, donc un même poids dans le calcul de la fonction de partition. Cette dernière prend alors la forme :

$$Z = \Omega e^{-\beta E}, \quad (2.3)$$

où $E = \frac{z}{2} \sum_{i \in \{sites\}} V^{AB} c^B (1 - c^B)$, et $\Omega = \frac{N!}{(NC_B!)(N(1-C_B)!)}.$

Négliger entièrement les corrélations tel que cela est fait dans cette approximation est justifié à haute température, où quel que soit l'état considéré son énergie réduite βE est négligeable. Une telle approximation est aussi justifiée dans un système dilué, où les probabilités de rencontre des solutés sont faibles, très peu de configurations sont donc susceptibles d'avoir une énergie différente de celle d'un système infiniment dilué. Dans les situations intermédiaires, une telle approximation est par contre susceptible de générer de fortes erreurs.

2.1.1.2 Approche variationnelle

Cette approximation peut aussi être obtenue par une approche variationnelle du calcul de la fonction de partition. Une telle approche est présentée ici.

Soit $\rho = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$ la matrice densité, l'énergie libre d'un système peut être écrite sous la forme :

$$F = -\beta^{-1} \log Z = Tr(\rho H) + \beta^{-1} Tr(\rho \ln \rho). \quad (2.4)$$

où Tr désigne la somme sur toutes les configurations. Si l'on considère l'énergie libre comme une fonctionnelle $\hat{F}(\rho)$ de la matrice densité, on peut réécrire cette équation sous la forme :

$$\hat{F}(\rho) = -\beta^{-1} \langle \ln \frac{e^{-\beta H}}{\rho} \rangle, \quad (2.5)$$

où $\langle A \rangle = Tr \rho A$ est la moyenne thermodynamique de A .

La concavité du logarithme implique alors

$$\hat{F}(\rho) \geq -\beta^{-1} \ln \langle \frac{e^{-\beta H}}{\rho} \rangle. \quad (2.6)$$

D'après la définition de F donnée dans l'équation 2.4, on obtient alors :

$$\hat{F}(\rho) \geq F \quad (2.7)$$

Cette inégalité peut être exploitée pour calculer au mieux l'énergie libre. La fonctionnelle d'énergie libre étant supérieure à l'énergie libre pour toute matrice densité, la matrice densité minimisant la fonctionnelle d'énergie libre est celle qui décrit le mieux l'énergie libre du système. Une série d'approximations de plus en plus performantes peut ainsi être construite en utilisant des ensembles croissants de matrices densité. Une énergie libre approchée est calculée en minimisant à chaque fois la fonctionnelle sur l'ensemble de matrices densité considéré. Les éléments de ces ensembles doivent respecter la condition de normalisation de la matrice densité pour être admissible, $Tr(\rho) = 1$. Le choix de ces matrices permet de définir les degrés de libertés considérés. Ainsi si l'on considère que

$$\rho = \prod_{i \in \{sites\}} \rho_i, \quad (2.8)$$

où

$$\rho_i = (1 - c_i^B)(1 - n_i^B) + c_i^B n_i^B, \quad (2.9)$$

on néglige les corrélations entre occupations de sites et on obtient l'approximation de Bragg-Williams avec une fonctionnelle de l'énergie libre de la forme

$$\begin{aligned} \hat{F}(\rho) = & \frac{1}{2} \sum_{i \in \{\text{sites}\}} \sum_{j \in \{\text{n.n.}\}} V^{AB} ((1 - c_i^B)c_j^B + c_i^B(1 - c_j^B)) \\ & + \beta^{-1} \sum_{i \in \text{sites}} (1 - c_i^B) \ln(1 - c_i^B) + c_i^B \ln(c_i^B) \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.1.2 La méthode de variation d'amas (CVM)

La pauvreté de la description des corrélations est à l'origine des limites de l'approximation de Bragg-Williams. L'idée de l'enrichir en considérant des corrélations à plus grande distance est attirante. En pratique, cela signifie factoriser la matrice densité sur des amas plus étendus que les sites atomiques afin de pouvoir considérer les corrélations sur ces amas. Plusieurs méthodes sont possibles à cette fin, qui sont revues notamment dans [37]. La principale à l'heure actuelle est la méthode de variation d'amas, qui fut introduite par Kikuchi [88] et est admirablement décrite dans l'ouvrage de P.Ducastelle [54].

Le problème essentiel lorsque l'on cherche à employer des amas plus étendus vient de leur recouvrement. Dans l'approximation de Bragg-Williams, un site i est décrit par un seul et unique amas, celui du site i . Si l'on considère des amas de deux sites plus proches voisins pour décrire le cristal, un site i se retrouve décrit par les p amas (ij) décrivant les paires de sites plus proches voisins auxquels il appartient, où p est la coordinence du réseau.

Dans la CVM on considère un amas maximal α ¹. Toutes les corrélations à l'intérieur de ce type d'amas sont traitées, tandis que celles allant au-delà sont ignorées. Afin de prendre en compte le recouvrement évoqué plus haut, la matrice densité est écrite sous la forme :

$$\rho = \prod_{\beta \subseteq \alpha} \rho_\beta^{a_\beta}, \quad (2.11)$$

où a_β est un coefficient de recouvrement assurant que chaque sous amas est représenté une seule et unique fois dans la matrice densité, que ce soit directement ou indirectement à travers ses sur-amas. Ce dernier peut être construit par récurrence en utilisant la relation :

$$\sum_{\beta \subseteq \gamma \subseteq \alpha} a_\beta = 1. \quad (2.12)$$

Il apparaît que pour l'amas maximal $a_\alpha = 1$, tandis que l'on peut montrer que les autres coefficients prennent la forme :

$$a_\beta = \sum_{\beta \subseteq \alpha} (-1)^{|\alpha/\beta|}. \quad (2.13)$$

1. Toute la discussion peut être menée en considérant plusieurs amas maximaux

Ainsi par exemple si l'on considère les paires de sites premiers voisins comme amas maximal, on obtient :

$$a_{paire} = 1, \quad a_{point} = 1 - p. \quad (2.14)$$

Ces coefficient de recouvrement se montrent utile aussi lorsque l'on cherche à factoriser l'Hamiltonien. Soit un Hamiltonien général défini sur les amas γ dont l'occupation est notée n_γ :

$$\mathbb{H} = \sum_{\gamma} V^{\gamma} n_{\gamma}. \quad (2.15)$$

Si aucune interaction n'a lieu en dehors d'un amas α , il peut être divisé sous la forme :

$$\mathbb{H} = \sum_{\beta \subseteq \alpha} a_{\beta} \mathbb{H}_{\beta}, \quad (2.16)$$

où :

$$\mathbb{H}_{\beta} = \sum_{\gamma \subseteq \beta} V^{\gamma} n_{\gamma}. \quad (2.17)$$

La fonctionnelle de l'énergie libre peut alors s'écrire :

$$\hat{F}(\rho) = \sum_{\beta \subseteq \alpha} a_{\beta} Tr_{\beta} (\rho_{\beta} \mathbb{H}_{\beta} - kT \rho_{\beta} \log(\rho_{\beta})), \quad (2.18)$$

où $Tr_{\beta}(A)$ est la trace sur les amas β de la grandeur A . A ce stade, en vertu du principe variationnel il est naturel de minimiser cette fonctionnelle en fonction des moyennes d'amas comme il a été fait en fonction des moyennes de point dans l'approximation de Bragg Williams. Il faut cependant noter que a aucun moment la normalisation de la matrice densité n'a été assurée. *A priori*, $Tr_{\gamma}(\rho_{\gamma}) \neq 1$ pour tout amas γ qui n'est pas inclus dans l'amas maximal. Ceci ne se produit toutefois que lorsque le réseau considéré n'est pas un réseau de Bethe, i.e. lorsque aucune boucle de site n'est présent dans le réseau.

Une conséquence de cette propriété est que rien n'assure que l'énergie $F_{CVM} \leq F_{exact}$ ni que l'augmentation de la taille des amas considérés augmente la précision de la méthode. Une séquence particulière d'approximation peut cependant être construite qui converge vers la solution exacte [57].

2.1.3 Avantages et limitations

Les méthodes de champ moyen sont souvent décriées. Pourtant, l'approximation de Bragg-Williams-Gorsky permet déjà à partir d'équation d'une grande simplicité de décrire les transitions de phases du système d'Ising, que ce soit dans le cas de la tendance à la démixion ou de la tendance à l'ordre. Si elle manque à l'évidence de précision, les modèles de champ moyen plus raffinés tels que la CVM permettent d'obtenir des résultats en accord quantitatif remarquable. Ainsi si la température critique du modèle d'Ising sur réseau BCC est prédite avec une erreur de 20% par l'approximation de point, cette erreur chute à 2% dès l'approximation de paire. Le

diagramme de phase peut en général être obtenu avec une très grande précision. Elles permettent d'obtenir d'excellents résultats tant que l'approximation centrale, de négliger les corrélations au-delà d'une certaine distance, demeure raisonnable.

Ceci n'est notamment pas judicieux au voisinage des transitions du second ordre. Elles ont fait le succès des méthodes du groupe de renormalisation [63] : ces dernières au contraire se concentrent sur les effets se produisant lorsque les longueurs de corrélations diverge au voisinage des transitions du second ordre, permettant de décrire en finesse les exposants critiques qui définissent les classes d'universalité des transitions de phases. Dans leur forme usuelle, la performance des méthodes du groupe de renormalisation s'émousse cependant loin des points critiques, les rendant inadapté à la description de l'ensemble du diagramme de phase.

Les méthodes de champ moyen telles que la CVM ignorent tout effet de taille fini se produisant au-delà d'un amas maximal. Afin de prendre en compte de tels effets dans la paramétrisation des propriétés thermodynamiques des simulations CKMC, un amas de la taille d'une cellule mésoscopique serait nécessaire. Un tel calcul est cependant beaucoup trop ambitieux pour la CVM. Elles n'ont donc pas été employées pour le calcul de l'Hamiltonien effectif. Leur simplicité d'utilisation les rend cependant attrayantes pour certains aspects du calcul de la matrice d'Onsager. Elles seront donc abondamment utilisées au chapitre 3.

2.2 Paramétrisation numérique des propriétés thermodynamiques des simulations CKMC

Une méthode numérique de paramétrisation a donc été développée. L'objectif de la méthode CKMC étant de relier les différentes échelles du microscopique au macroscopique par des simulations Monte Carlo, l'utilisation des simulations AKMC à cette fin apparaît naturelle. Dans le prolongement des travaux de Bronchart *et al.*, une nouvelle méthode de paramétrisation a été développée.

2.2.1 Description de l'énergie par une fonctionnelle mésoscopique

Les propriétés thermodynamiques sont décrites par une fonctionnelle mésoscopique de la population cellulaire décrivant l'énergie libre du système dans une configuration mésoscopique donnée. Prenant en compte les interactions de sites et de plus proche voisin à l'échelle cellulaire, elle s'écrit :

$$\Gamma^d(\{N_n\}) \approx \sum_n E^d(N_n) + \sum_{n,m} \gamma_{n,m} \Lambda_{N_n, N_m}^d, \quad (2.19)$$

où N_n est la population de la cellule n et d la population de cellule. Une telle expression correspond très exactement à l'Hamiltonien effectif introduit par Chatterjee *et al.* et reprise dans l'équation 1.15. Contrairement à eux, le terme d'interaction n'a cependant pas été négligé. Un développement limité en fonction du gradient de concentration est employé pour le réécrire sous la forme :

$$\Lambda_{N,M}^d = \Lambda_{\frac{N+M}{2}, \frac{N+M}{2}}^d + \frac{1}{2} \lambda_{\frac{N+M}{2}}^d \frac{(N-M)^2}{d^6}, \quad (2.20)$$

où d est la distance entre deux cellules. Le premier terme correspond à une correction des conditions aux limites utilisées lors du calcul de l'énergie locale de site E^d , tandis que le second traduit une énergie d'interface.

2.2.2 Paramétrisation de la fonctionnelle d'énergie et simulation mésoscopique thermodynamique

Une méthode de paramétrisation de la fonctionnelle basées sur les simulations AKMC a été établie. Ce travail a été publié sous la forme de l'article présenté plus loin. Ses principaux résultats sont les suivants :

Calcul de la fonctionnelle d'énergie mésoscopique par simulation AKMC

Les simulations AKMC peuvent être employées pour construire la fonctionnelle d'énergie mésoscopique. L'emploi de la méthode d'intégration de Widom [117, 113] permet de calculer le terme d'énergie locale de la fonctionnelle. Elle met en évidence un effet de taille important pour les cellules contenant jusqu'à quelques centaines d'atomes. La méthode de mesure des fluctuations mésoscopiques de Bronchart *et al.*[35] appliquée à un alliage binaire sur réseau BCC en interactions entre sites premier voisins ne permet pas de mettre en évidence d'effet de taille sur la raideur des fluctuations dans le domaine de miscibilité à des températures $T < 0.95T_c$ et $T > 1.05T_c$. Une méthode de paramétrisation de la raideur des fluctuations, basée sur l'hypothèse d'invariance de celles-ci avec la taille de cellules et un calcul de ma fonction de partition dans la limite dilué a été développé. Une méthode de correction des conditions aux limites pour la paramétrisation des petites cellules a été introduite.

Comparaison entre calcul à l'échelle atomique et à l'échelle mésoscopique

Une fois la fonctionnelle d'énergie paramétrée des simulations à l'échelle cellulaire ont été effectuées. Pour un système de référence, identique à celui considéré dans le premier chapitre, la capacité des simulations Monte Carlo cellulaire à reproduire les propriétés thermodynamique a été étudiée. Il a été vérifié que les simulations Monte Carlo à l'échelle atomique et à l'échelle cellulaire était en accord quantitatif concernant le calcul du diagramme de phase, des fluctuations de concentration et de la largeur d'interface lorsque des cellules de 27 ou 64 atomes étaient employées. Une adaptation de la méthode de Widom pour traiter un système mésoscopique a été développée, qui a permis de vérifier l'accord entre les énergies libre obtenu par calcul AKMC et CKMC en dehors comme au sein de la lacune de miscibilité.

Application à un alliage réaliste Le calcul de la fonctionnelle d'énergie mésoscopique a été appliqué au cas de l'alliage fer-cuivre, pour lequel un jeu d'interactions pour simulations AKMC a été développé précédemment [141]. Dans ce dernier des

interactions entre sites premiers et second voisins sont considérés, étendant le domaine d'application de la méthode de paramétrisation. Les simulations à l'échelle cellulaire se montrent à nouveau en bon accord concernant les propriétés thermodynamiques.

Cette méthode de calcul de la fonctionnelle d'énergie a donc été jugée satisfaisant pour produire les quantités thermodynamiques nécessaires aux simulations cinétiques.

2.2.3 Article

Simulation of alloy thermodynamics: From an atomic to a mesoscale HamiltonianT. Garnier,¹ A. Finel,² Y. Le Bouar,² and M. Nastar¹¹CEA, DEN, Service de Recherches en Metallurgie Physique, F-91191 Gif-sur-Yvette, France²LEM, CNRS-ONERA, BP72 - 29 Avenue de la Division Leclerc, F-92322 Châtillon, France

(Received 11 April 2012; published 2 August 2012)

Starting from an atomic interaction model of an alloy with a clustering tendency, a mesoscopic thermodynamic simulation method is developed. The alloy is represented by a mesoscopic rigid lattice of cells characterized by the number of solute atoms they contain and a discrete cellular Monte Carlo (CMC) algorithm is designed to perform simulations at this scale. The central quantity is a mesoscopic free energy, whose components (local free energy and stiffness parameter) are extracted from the equilibrium properties of single-cell and two-cell systems. Particular attention has been paid to properly incorporate, at mesoscale, the correlations between neighboring cells with identical concentrations. Finally, the ability of the CMC method to compute thermodynamic properties such as phase diagrams, interface profiles, and equilibrium fluctuation spectra is illustrated on a model alloy as well as on an Ising model with interactions up to the second-nearest neighbors, previously developed for body-centered-cubic Fe-Cu alloys. The very good agreement between the CMC calculation results for different cell sizes and direct computations at the atomic scale indicate that the proposed scale change is thermodynamically consistent.

DOI: [10.1103/PhysRevB.86.054103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.054103)

PACS number(s): 05.10.Ln, 81.30.-t, 64.60.Q-, 64.70.kd

I. INTRODUCTION

Microstructures of alloys determine to a large extent their physical and mechanical properties. A quantitative description of their evolution can now be achieved using atomic kinetic Monte Carlo simulations based on a vacancy diffusion mechanism.¹⁻³ While they provide impressive results on the early stages of a two-phase separation and ordering kinetics, they are rapidly limited by the cost of CPU time and fail to predict late-stage kinetics. The study of the alloy behavior at later time and larger scale is, however, essential to get a better understanding of microstructures.

In dilute systems, a multiscale approach coupling density functional theory calculations, atomic kinetic Monte Carlo models, and mesoscale methods such as cluster dynamics⁴ and event-based Monte Carlo⁵ makes the link between diffusion mechanisms and long-term microstructure evolutions. However, a similar approach remains to be done for concentrated alloys. An efficient way to predict microstructural evolutions at large scale is provided by coarse-grained methods such as the phase field one.⁶⁻⁹ The main advantage of these approaches is that they are free from any restriction on the spatiotemporal correlations in microstructure evolutions which, for concentrated alloys, play a major role. The precise aim of this paper is to propose and validate a coarse-graining procedure that, first, derives an effective cellular Hamiltonian from the atomic scale, and, second, uses this Hamiltonian in a mesoscopic Monte Carlo algorithm.

In general, coarse-grained methods consist of dividing a solid into mesoscopic cells and writing kinetic equations for the evolution of the cell concentrations, assuming that a local equilibrium is established in every cell at the characteristic time scale of the microstructure evolution. This procedure leads to a mesoscopic master equation where the driving force is derived from a coarse-grained free-energy functional of the Ginzburg-Landau type.^{10,11}

Recently, following this route, a complete derivation of phase field equations from the atomic scale has been

proposed for phase-separating systems with a kinetics based on first-nearest-neighbor direct exchanges.¹² The obtained mesoscopic kinetic model was able to quantitatively describe a precipitation kinetics involving a nucleation and growth mechanism. In this approach, all of the ingredients (chemical potentials, mobilities, stiffness coefficient, and noise terms) are derived from a numerical coarse-graining procedure and therefore depend on the coarse-graining size. In addition, this derivation has made clear that the stiffness coefficient significantly depends on the local concentration, whereas this concentration dependence is usually neglected in the classical phenomenological approach. This stiffness coefficient is extracted from the concentration fluctuation spectrum of a macroscopic system at equilibrium. However, this approach is only valid for homogeneous states and cannot therefore be used inside the miscibility gap. In that region, the value of the stiffness coefficient is extrapolated using a low-order polynomial. The accuracy of this procedure decreases at low temperature when solubility limits are small because the concentration range in which the thermodynamic states are homogeneous is very limited.

An important point of the present paper is to propose and validate an alternative procedure to compute the stiffness coefficient down to low temperature. Another aspect of the present work is to use a coarse-grained free energy into a discrete Monte Carlo approach, i.e., the cellular Monte Carlo (CMC) method, which operates directly at the scale of the mesoscopic cells. In other words, the mesoscopic kinetics equations retain the nonlinear relation between the temporal derivatives of the evolving cell concentrations and the thermodynamic driving forces. Therefore, this approach may still be valid when the chosen cell size is not large enough to justify the Fokker-Planck approximation of the mesoscopic master equation needed to derive a stochastic phase field model.¹²

In the present work, this discrete and stochastic mesoscopic method is validated not only on thermodynamic properties

such as the phase diagram, equilibrium interface profiles, and equilibrium fluctuation spectra, but also on the finite-size calculation of the free energy, including inside the miscibility gap. The first system studied is a binary model alloy with a body-centered-cubic (bcc) structure, first-nearest-neighbor interactions, and a clustering tendency. A second application is the Fe-Cu alloy for which the atomic interaction model extends to second-nearest-neighbor interactions. Its main characteristic from a theoretical point of view is its simplicity: it is a typical unmixing system, with a large and almost symmetrical miscibility gap where size effects due to the atomic radius differences are negligible. As a consequence, it has been frequently studied as a benchmark case to test the validity of models of phase-transformation kinetics: nucleation and growth theory,¹³ cluster dynamics (see Ref. 4, and references therein), and Monte Carlo simulations.^{14–16}

Section II is dedicated to the presentation of the CMC method. In Sec. III, we introduce a local parametrization method based on a Widom procedure^{17,18} to calculate cell free energies using both an atomic Monte Carlo (AMC) method and an analytical approach for the stiffness evaluation. In Sec. IV, the resulting thermodynamic properties of the model alloy predicted by the CMC method are compared to direct AMC simulations. In Sec. V, the efficiency of the parametrization procedure combined with the CMC algorithm is illustrated on the Fe-Cu system.

II. MONTE CARLO ALGORITHM: FROM THE ATOMIC TO THE MESOSCOPIC SCALE

A. AMC simulations

In the present framework, the thermodynamic description is restricted to atomic-scale configurations on a rigid lattice where each node is occupied by an atom. The atomic interactions may be associated to each local cluster: pairs, tetrahedra, etc. They are usually parameterized on *ab initio* calculations (e.g., Ref. 2). We consider an alloy of atoms A and B occupying N sites of a bcc lattice and restrain ourselves to pair interactions, leading to a simple Ising Hamiltonian:

$$\mathbb{H} = \frac{1}{2} \sum_{\{\alpha, \beta\} \in \{A, B\}} \sum_l \sum_{(i, j) \in \llbracket 1, N \rrbracket^2} \gamma_{ij}^l V_l^{\alpha\beta} n_i^\alpha (1 - n_j^\beta), \quad (1)$$

where γ_{ij}^l , the adjacency matrix, is equal to 1 if sites i and j are the l th nearest-neighbor (NN) sites. $n_i = 1$ if site i is occupied by a B atom, and 0 otherwise. $V_l^{\alpha\beta}$ is the pair interaction between atoms α and β located on the l th NN sites. As we considered pair interactions only, the properties of the system are invariant by the transformation $c \rightarrow 1 - c$, where c is the total concentration in solute atoms B .

Starting from an initial configuration, other configurations in the phase space are explored using a Monte Carlo algorithm,¹⁹ i.e., the Metropolis algorithm²⁰ in the present case. Next, the Hamiltonian is truncated to first-NN interactions, with only repulsive heterointeractions $V_1^{AB} > 0$. Such a system displays a complete miscibility at high temperature. At a temperature $T = T_c$, a second-order phase transition occurs, and at lower temperature, a miscibility gap related to a first-order phase transitions appears. As a consequence, at low

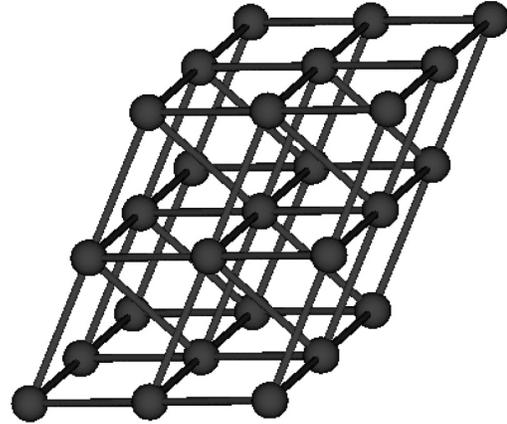


FIG. 1. Representation of an assembly of 27 atoms linked by first-NN bounds, forming a $d = 3$ rhombohedral cell.

temperature, phase interfaces are sharp, while they broaden close to T_c .

B. Principles of CMC simulations

In cellular Monte Carlo (CMC) simulations, a bcc crystal is divided into cells of linear dimension d in units of first-NN distance. We choose to divide the bcc solid into rhombohedral cells with faces parallel to the $(110)_{BCC}$, as they are the planes of lowest surface energy in the case of a first-NN interaction model. As a consequence, the cellular lattice is not homothetic to the atomic one. The cellular lattice is a rhombohedral lattice, and a representation of the rhombohedral cell can be found in Fig. 1. To any atomic-scale configuration $\{n_i\}$, we can associate a mesoscopic configuration $\{N_n\}$, where $N_n = \sum_{i \in n} n_i$ is the total population of solute atoms B in the cell n , which can take $d^3 + 1$ different discrete values. The canonical partition function Z can be written as

$$Z = \sum_{\{N_n\}} \sum_{\{n_i\}/\{N_n\}} e^{-\beta \mathbb{H}(\{n_i\})} = \sum_{\{N_n\}} e^{-\beta \Gamma^d(\{N_n\})}, \quad (2)$$

where $\beta = (kT)^{-1}$ is the inverse temperature. The sum over $\{n_i\}$ at a given $\{N_n\}$ corresponds to an integration of the short-range modes of wavelength $\ell < d$. The functional $\Gamma^d_{\{N_n\}}$ is a free energy that reduces to the original Hamiltonian if $d = 1$, and is equal to the total free energy if d is the size of the system. Concerning microscopic properties, it is a free energy of the short modes that have already been integrated out. Concerning macroscopic properties, it can be formally considered as an effective Hamiltonian for the long-range modes that have not been integrated out yet. An objective of this work is to propose a controlled procedure to evaluate this mesoscopic Hamiltonian Γ^d .

Γ^d is a function of the whole set $\{N_n\}$. As the atomic system displays short-range interactions only, it makes sense to consider a cluster expansion of this function restricted to first-NN cell interactions:

$$\Gamma^d(\{N_n\}) \approx \sum_n E^d(N_n) + \sum_{n,m} \gamma_{n,m} \Lambda_{N_n, N_m}^d, \quad (3)$$

where $E^d(N_n)$ is the local free energy of a cell n of population N_n , and Λ_{N_n, N_m}^d is the interaction energy between first-NN cells n and m . $E^d(N_n)$ is such that $\Gamma^d(\{N_n\}) = E^d(N_1)$ for a system made of a single cell with periodic boundary conditions (PBC). For a given cell size, the accuracy of the expansion in Eq. (3) is expected to decrease when the correlation length ξ increases, with the latter corresponding to the characteristic length at which site occupancies affect each others. When ξ is smaller than the cell size, the site correlations are almost all included in the local free energy $E^d(N_n)$ and the cell interaction energy terms Λ_{N_n, N_m}^d . In the opposite case, for example close to the critical temperature where the correlation length diverges, it should be less justified to consider first-NN cell interaction energies only.

As in AMC, a Monte Carlo approach can be used to explore the energy landscape associated with the cellular Hamiltonian. In the present case, the metropolis algorithm is used. Moreover, only discrete conservative exchanges between cells $(N_n, N_m) \rightarrow (N_n + 1, N_m - 1)$ are considered. The corresponding CMC algorithm consists of the following steps:

- (1) randomly drawing a couple of cells (n, m) ,
- (2) computing the energy difference, $\Delta\Gamma = \Gamma^d(N_n + 1, N_m - 1) - \Gamma^d(N_n, N_m)$,
- (3) drawing a random number $R \in [0, 1]$,
- (4) if $R < (e^{-\beta\Delta\Gamma})$, then accept the exchange.

The formal continuity between the CMC and AMC simulations is obvious: an AMC simulation is a CMC simulation with only one site per cell. Taking into account the discrete nature of exchanges allows one to study contiguity problems such as percolation phenomena within a vacancy mediated kinetics, as it allows discontinuities of the concentration field. Additionally, the master equation is not approximated by a Fokker-Planck equation, allowing for a more accurate description of the fluctuations.²¹

III. PARAMETERIZATION METHOD

In this section, we present the procedure to calculate the energy parameters of the cellular Hamiltonian. A Widom integration method is employed to calculate the cell local free energies, and exact free-energy calculations are performed to estimate the cell interactions.

A. Local free energy of a single cell

The Widom integration scheme is a computational tool employed to calculate chemical potentials.^{17,18,22} Originally written in the lattice gas formalism, it can as well be applied on rigid lattice models of alloys. The canonical partition function of an alloy with N solute atoms is written as a function of the energy of a system with $(N - 1)$ solute atoms, obtaining this way the alloy chemical potential (see Appendix A). The Widom scheme combined with AMC simulations is applied to a small simulation box identical to a single cell with PBC. An integration of the resulting chemical potential leads to the free energy F_N of a cell of population N . As defined in Sec. II, the latter corresponds to the cell local free energy $E^d(N) = F_N$. This method is very efficient, especially when cells are small: the number of concentrations to explore scales as d^3 .

The precision on the local free energy is estimated by calculating the relative difference between two independent computations of the alloy chemical potential using Eqs. (A5) and (A7) presented in Appendix A. In order to get a relative error below 10^{-3} , the number of Monte Carlo steps (MCS, number of exchange attempts per site) to reach and explore equilibrium and the number of energies to be measured has to be specified. At temperatures not too close to the critical temperature ($|T - T_c|/T_c > 0.1$), 10 000 MCS to reach equilibrium and around 50 000 energy calculations per site with one MCS between each calculation allows one to reach a relative error of 10^{-3} .

B. Interaction energy term

Concentration gradient terms between two cells are linked to the interaction energy terms [see Eq. (3)]. It is a tremendous work to compute all of the interaction energies, as their number evolves as d^6 . For two given cells with populations N and M , we therefore consider the Taylor expansion of the interaction energy at the average population between the cells with respect to the concentration difference:

$$\Lambda_{N, M}^d \approx \Lambda_{\frac{N+M}{2}, \frac{N+M}{2}}^d + \frac{1}{2} \lambda_{\frac{N+M}{2}}^d \frac{(N - M)^2}{d^6} + \dots \quad (4)$$

The zeroth-order term is a homogeneous term which depends on the average concentration. It is related to the boundary condition applied during the calculation of the local free energy. The first-order term disappears for obvious symmetry reasons: the energy cannot depend on the orientation of the lattice.

In the present work, we choose not to focus on the case of a second-order transition where the correlation length is large. Our purpose is to find a convenient way to parametrize the cellular interactions when correlations are small enough. In this limiting case, the Taylor expansion may be limited to the second-order term. In the continuous limit of Eq. (4), the interaction term would be approximated by $\Lambda_{N_n, N_m}^d = \lambda |\nabla N|^2$, and the CMC effective Hamiltonian would tend toward the Cahn-Hilliard free-energy functional²³ widely used in phase field methods.

The stiffness coefficient λ_N^d is, of course, size dependent. This size dependency can be analyzed through the normalized stiffness coefficient κ defined as follows:

$$\kappa_N^d = \lambda_N^d * \frac{6}{Z_{\text{cell}}}, \quad (5)$$

where Z_{cell} is the total number of first-NN bonds going out of the cell. While in a simple cubic atomic lattice, the number of bounds between two cells is d^2 , in the case of a bcc lattice, it slightly differs at small d . There is a total of $Z_{\text{cell}} = 12d^2 - 6d + 2$ bounds going out of the cell: two bounds per atom on each face, plus a correction as the atoms on the six broad angle edges have three bounds going out while belonging to two faces, and a corner correction for the two atoms belonging to three such edges. As we consider first-NN cellular interactions only, the effective number of bounds between two cells is the total number of atomic bounds going out of the cell divided by the number of faces, i.e., six in the present case.

1. Correction of the periodic boundary conditions

The local free-energy term, noted E_N^d in Eq. (3), is computed by considering a single cell with PBC. Therefore, it does not incorporate all of the fluctuations that exist between two neighboring cells constrained to have the same concentration but not the same atomic configurations. The free-energy contribution associated with these additional fluctuations corresponds in Eq. (4) to the zeroth-order term $\Lambda_{N,N}^d$, hereafter referred to as *periodic boundary correction term*.

In order to compute this quantity, a coupled Widom integration scheme is designed on a two-cell system: an atomic system with PBC is divided into two closed subsystems of the size of a cell. Atoms are not allowed to cross the interface but they interact through it. The homogeneous interaction term is extracted from the Widom integration of such a coupled system with the same concentration on both sides. The Widom integration is performed simultaneously on both subsystems (the calculation is detailed in Appendix B). Due to the PBC, the two subsystems interact through two interfaces of $2d^2$ bounds each. The energy correction per bound of the interface is then $\frac{\Delta E}{4d^2}$, where ΔE is the difference between the energy computed on the coupled system and twice the one derived from the single-cell Widom integration scheme. The boundary correction term is then $\Lambda_{N,N}^d = \frac{Z_{\text{cell}}}{6} \frac{\Delta E}{4d^2}$.

2. Stiffness parameter

A method has been proposed to compute the stiffness coefficient λ_N^d . It is based on a fitting procedure of the coarse-grained AMC fluctuation spectra.¹² According to this procedure, an atomic configuration obtained by an AMC simulation is divided into cells. Average concentrations of cells are calculated and the fluctuation spectrum of the cell concentration field $S_d(\mathbf{k})$ is measured:

$$[\beta S_d(\mathbf{k})]^{-1} = \frac{1}{\langle L^3 |\tilde{c}_d(\mathbf{k})|^2 \rangle}, \quad (6)$$

where $\tilde{c}_d(\mathbf{k})$ is the discrete Fourier transform of the local cell concentration field, L is the linear size of the simulation box, and $\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n,m,p)$ with $(n,m,p) \in \llbracket 0, \frac{L}{d} - 1 \rrbracket^3$ is a vector in the reciprocal cell lattice. This quantity is then averaged over many configurations. In the hypothesis of small Gaussian fluctuations, the stiffness λ_N^d characterizing the cell interactions is obtained from the slope of the inverse fluctuation spectrum when plotted as a function of $|\mathbf{k}|^2$ by a fit in the linear regime (small $|\mathbf{k}|^2$). Typically, 10^5 MCS are performed to equilibrate the system. They are followed by 8×10^5 spectrum measurements with one MCS between each. This yields an average spectrum from which the stiffness λ_N^d is extracted. The resulting normalized stiffness parameter κ_N^d is deduced from it according to Eq. (5). An example of the calculation at $T = 1.5T_c$ is shown in Fig. 2. $d\kappa_N^d$ is found to increase linearly with d for cell sizes up to $d = 5$. Therefore, this result indicates that away from the critical temperature, the main size effect is the geometrical factor introduced in Eq. (5) down to the smallest sizes we investigated here.

In the miscibility gap, the equilibrium state is a system decomposed in two phases of concentrations equal to the

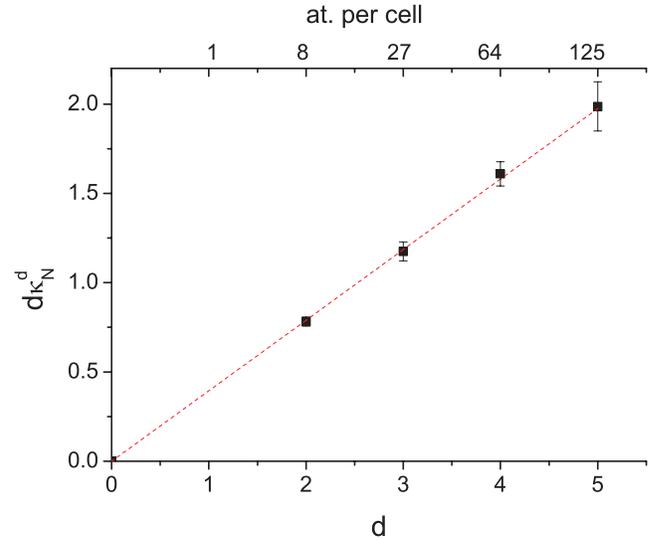


FIG. 2. (Color online) Cellular stiffness extracted from fits of the AMC fluctuation spectra at $T = 1.5T_c$, $c = 0.2$ and different cell sizes d . Squares are the stiffness parameters extracted from AMC values, while the dashed line corresponds to a linear fit.

solubility limits. Concentrations of the cells used to calculate the fluctuation spectrum fluctuate around the solubility limits as well. Nonetheless, the applicability of the method described above, which is valid only for homogeneous equilibrium states, is limited. We propose here an alternative method based on the exact free-energy calculation of dilute finite-size systems, which avoids these drawbacks. Again we consider a two-cell system with PBC. The free energy of the system is denoted $F_{N,M}^d$, where N and M correspond to the solute number of the cells, while F_N^d is the free energy of a single cell with PBC. We deduce from both free energies the coupling free energy, $F c_{N,M}^d = F_{N,M}^d - F_N^d - F_M^d$. This system is similar to two interacting first-NN cells, but due to the PBC they interact through two interfaces of $2d^2$ bounds each. Taking into account the fact that κ_N^d is almost independent of d , we can then write

$$F c_{N,M}^d - F c_{\frac{N+M}{2}, \frac{N+M}{2}}^d = \frac{2}{2d^2} \kappa_{\frac{N+M}{2}} \frac{(N-M)^2}{d^6}. \quad (7)$$

Using the definition of the coupling energy, we obtain

$$\begin{aligned} & \frac{1}{d^8} \kappa_{\frac{N+M}{2}} (N-M)^2 \\ & = F_{N,M}^d - F_N^d - F_M^d - \left(F_{\frac{N+M}{2}, \frac{N+M}{2}}^d - 2F_{\frac{N+M}{2}}^d \right). \end{aligned} \quad (8)$$

In the dilute case, where $N = 2$ and $M = 0$, we finally get

$$\frac{4}{d^8} \kappa_1 = F_{2,0}^d - F_2^d - F_0^d - (F_{1,1}^d - 2F_1^d). \quad (9)$$

Details of the calculation are explained in Appendix C. One can force the cells to have a concentration in the miscibility gap. However, the approach is limited by the complexity of the calculation when the number of solute atoms included in the two-cell system increases. Despite this limitation, a large range of concentration can be explored, overcoming the limitation by the use of the fact that κ_N^d is almost d

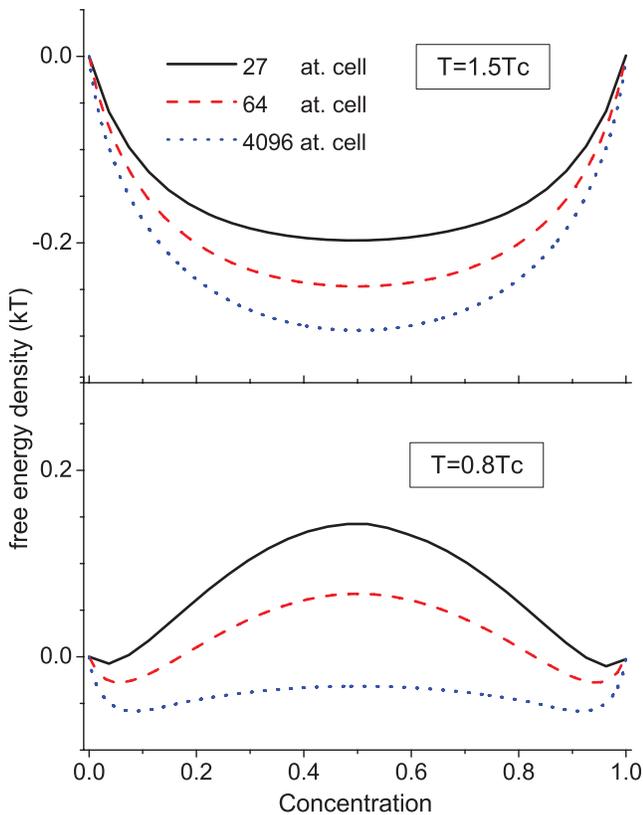


FIG. 3. (Color online) Reduced free energy per atom calculated by means of the Widom scheme applied on a first-NN atomic interaction model for various cell sizes, at $T = 1.5T_c$ (top) and $T = 0.8T_c$ (bottom).

independent. By varying the cell size, concentrations up to $c = 0.125$ can be reached. These results can then be interpolated using a polynomial fit to obtain the stiffness at any concentration.

C. Numerical results

Figure 3 shows the local free-energy density computed with the Widom scheme for different cell sizes. The local free-energy density is definitely size dependent, as it was observed in earlier works.^{22,24} We also note a continuous concentration dependency of the local free energy for all sizes investigated here. In all cases, the free energy is decreasing with the cell size. This last result could be expected considering the free energy from a variational point of view: the equilibrium state of a system is the one that minimizes its free energy with respect to the configuration probability density, i.e., the fluctuation probability. When the system size increases, the fluctuation range increases and therefore the free energy can be further minimized.

The analytical method to calculate the stiffness parameters in the limiting case of dilute systems provides one with a few discrete values at concentrations up to $c = 0.125$. To get the values over the entire concentration range, an interpolation between the known values is needed. The symmetry property of the stiffness implies the use of an even function. As the calculated stiffness parameters present a non-negligible

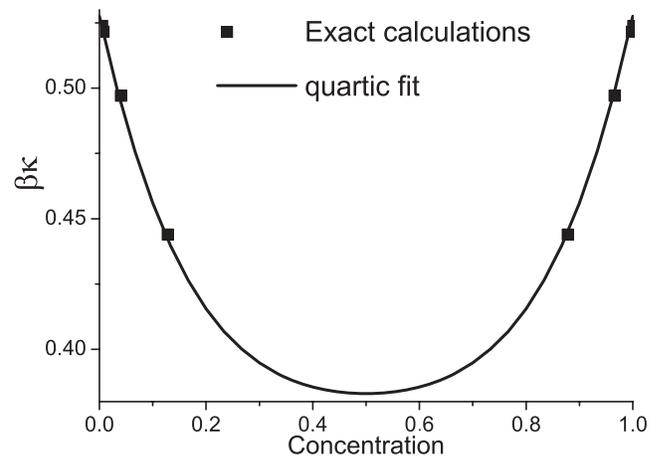


FIG. 4. Reduced mean interaction per bound of a first-NN atomic interaction model at $T = 1.5T_c$. The squares are the exact calculation and the solid line is the polynomial extrapolation.

concentration dependency, at least a second-order polynomial is required to fit them. However, as no exact calculation is available in the concentrated region, the use of a polynomial with an order larger than four induces spurious oscillations in the concentrated region. Therefore, we use the highest polynomial fit with a monotonous derivative: a fourth-order polynomial fit (cf. Fig. 4).

IV. MACROSCOPIC PROPERTIES

The parametrization procedure of the cellular Hamiltonian is validated by comparing several macroscopic properties computed by CMC simulations with the reference ones obtained by AMC simulations. For this purpose, a benchmark system is considered, where atoms sit on a bcc lattice and interact through first-nearest-neighbor interactions. Three thermodynamic properties are explored: the fluctuation spectrum, the phase diagram, and the interface profile. In addition to these properties, the free energy of finite-size systems is investigated to test the cellular Hamiltonian at intermediate concentrations in the miscibility gap.

A. Phase diagram

To estimate the solubility limits of the phase diagram, equilibrium two-phase systems are simulated in the canonical ensemble. When the simulation box is large enough, concentrations at the end of the equilibrium profile correspond to the solubility limits. The simulations are performed in a 2×64^3 cell box. As observed in Fig. 5, where phase diagrams for two different cell sizes are presented, the CMC results are in very good agreement with the reference AMC phase diagram. While the mean-field approximation gives good results at low concentrations only ($c < 0.01$), the CMC phase diagram sticks to the AMC one at all temperatures. A more quantitative comparison is presented in Fig. 6, where the relative difference between solubility limits obtained by CMC simulation or mean field and the reference AMC simulation result is shown. Near T_c , the quality of the CMC results slightly decreases.

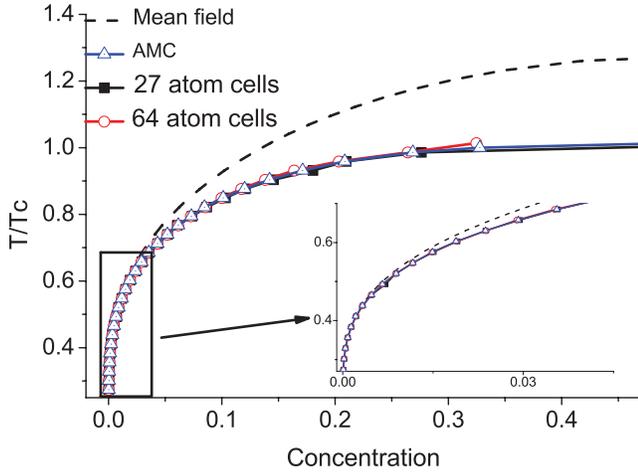


FIG. 5. (Color online) Phase diagram of a first-NN interaction model obtained by AMC and CMC simulations. The small window is a zoom of the phase diagram at low temperature. The dashed line is the mean-field approximation. T_c is the critical temperature of the AMC system.

However, the agreement with the AMC solubility remains good: while the mean-field approximation predicts a critical temperature with a relative error of about 20%, the relative error of the CMC method on T_c does not exceed 3%. Thus, the approximation made in Eq. (3) appears to be relevant for our current problem. Finally, the importance of the correction to the boundary condition discussed in Sec. III B1 is shown in Fig. 7 by displaying the relative difference between solubility limits obtained by CMC simulations with and without this correction and the reference AMC simulation result. The relative error on the solubility limit in CMC simulations is reduced by one order of magnitude by considering the boundary correction.

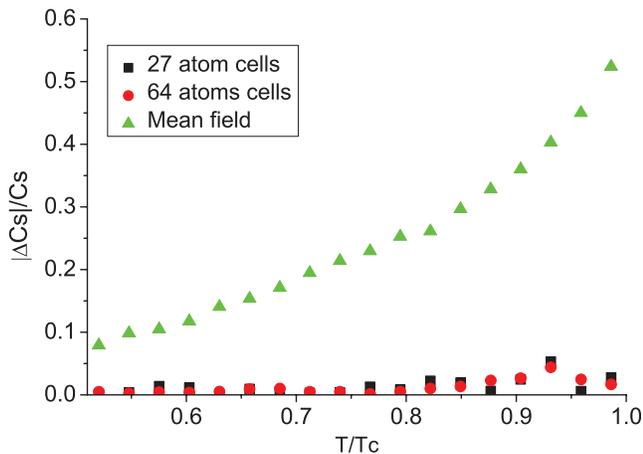


FIG. 6. (Color online) Effect of the cell size on the relative differences between the solubility limit obtained by CMC calculations with 27 atom cells (black) and 64 atom cells (dark gray) or by a mean-field approximation (light gray) and the AMC one. T_c is the critical temperature of the AMC system.

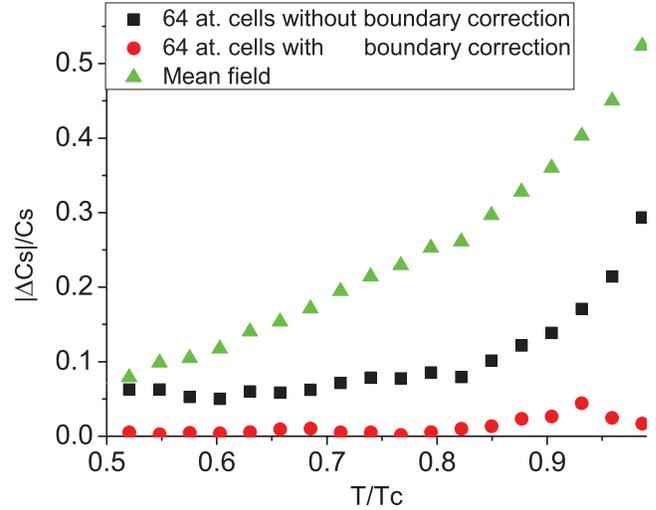


FIG. 7. (Color online) Effect of the boundary correction on the relative differences between the solubility limit obtained by CMC calculations with 64 atom cells, including the boundary correction (dark gray), without the boundary corrections (black), or by the mean-field approximation (light gray) and the AMC one.

B. Fluctuation spectrum

The fluctuation spectrum $S_d(\mathbf{k})$ can be measured on AMC simulations according to the procedure detailed in Sec. III B2 as well as on CMC simulations. The comparison between the two is an important test of the CMC parametrization since it shows both short-range and long-range fluctuation features. As shown in Figs. 8 and 9, the comparison is performed by measuring the relative difference between CMC and AMC fluctuation spectra. A systematic study is performed at various concentrations and for temperatures in the range $T \in [0.6T_c, 2T_c]$. It shows that a good agreement over the whole spectrum is achieved in all circumstances, with a maximum discrepancy below 10% and which increases near

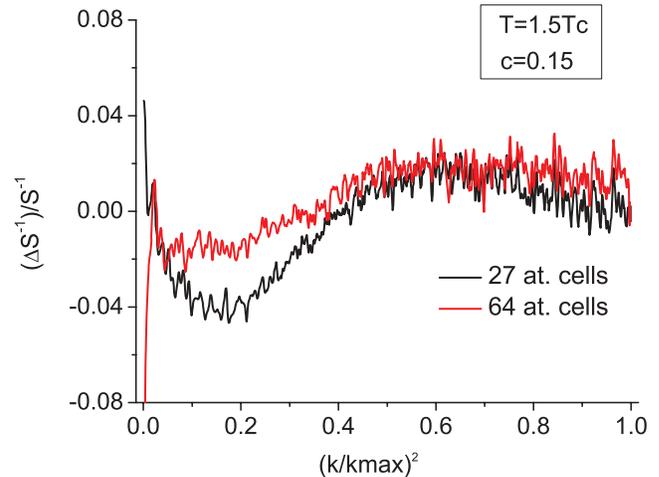


FIG. 8. (Color online) Relative difference between AMC and CMC fluctuation spectra with respect to the AMC spectrum at a concentration $C = 0.15$ and a temperature $T = 1.5T_c$ with cells of 27 atoms (black) and 64 atoms (red). $k_0^2 = 3(\frac{2\pi}{d})^2$.

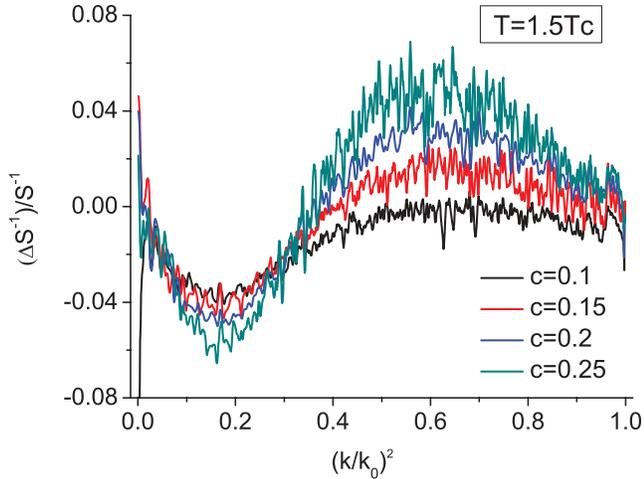


FIG. 9. (Color online) Relative difference between AMC and CMC fluctuation spectra with respect to the AMC spectrum at various concentrations and a temperature $T = 1.5T_c$ with cells of 64 atoms. $k_0^2 = 3(\frac{2\pi}{d})^2$.

the solubility limit. The lone points at very low k come from the poor statistics in this area.

It is not possible to measure fluctuations of a homogeneous system at intermediate concentrations in the miscibility gap, since a phase separation would occur. As a consequence, the parametrization in this area cannot be validated by this test.

C. Interface profile

The simulation of an interface profile using a CMC method allows checking the cellular Hamiltonian on a large range of concentration: from the solubility limits to the unstable region. An equilibrium two-phase system is simulated using an AMC simulation in the canonical ensemble with a box of 2×64^3 atoms, using two pure phase separated by a $(110)_{BCC}$ plane as the initial condition. The resulting interface profile is obtained by averaging the concentration in each $(110)_{BCC}$ plane after equilibration and comparing to the corresponding CMC one. It is well known that a two-dimensional interface in a three-dimensional system may display a roughening transition at a temperature T_R : for $T < T_R$, the interface is thin and pinned on the lattice, whereas for $T > T_R$, it is rough, wanders across the lattice, and its width increases with its longitudinal size. Concerning the present analysis, the coarse-grained simulations should produce the complete thermodynamic behavior of the interface, whether roughening fluctuations are present or not.²⁵ As can be observed in Fig. 10 and in Table I, the interfaces of a few atomic ranks are

TABLE I. Parameters of the interface profile at $T = 0.8T_c$ for various cell sizes. The interface profile is fitted with the function $c(x) = 0.5 + (c_s - 0.5) \tanh(\frac{x}{2B})$.

d^3	c_s	\pm	B	\pm
1	0.08	0.01	1.19	0.02
27	0.07	0.01	1.05	0.05
64	0.08	0.01	1.09	0.06

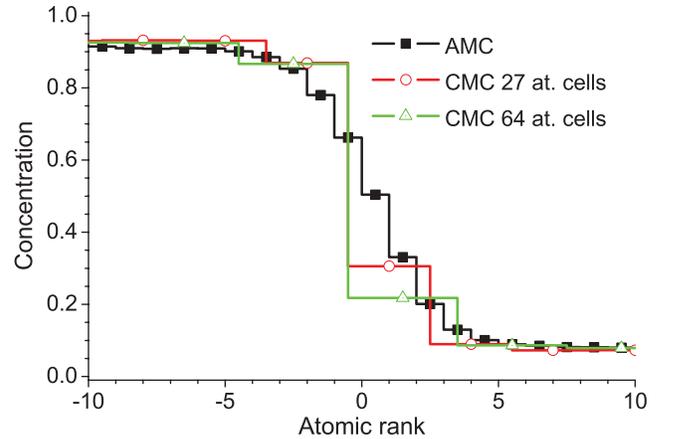


FIG. 10. (Color online) Interface profiles calculated by the AMC and CMC method for various cell sizes at $T = 0.8T_c$ on a $2 \times (64)^3$ site system. The average concentration in a $(110)_{BCC}$ plane is given as a function of the atomic rank.

correctly described at the cellular scale. More specifically, with a coarse-graining size close to half the interface width (cells of 64 atoms), the accuracy of the interface width is better than 10%.

D. CMC free energy of a finite-size system

The alloy chemical potential of a CMC system can be integrated to obtain the total free energy of the CMC system, as was done for an AMC system in Sec. III A. By this method, the free energy can be computed at any concentration, including inside the miscibility gap, and allows one to check the accuracy of the method in this area, which was out of range for the fluctuation measurement (cf. Sec. IV B). For this purpose, the Widom integration scheme has been adapted to the CMC algorithm (cf. Appendix A).

In Fig. 11, the free energy of a single cell of 4096 atoms computed with the Widom scheme at the atomic scale is

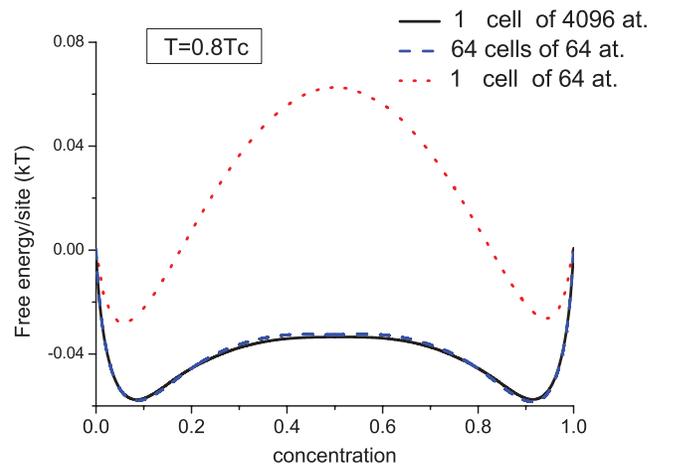


FIG. 11. (Color online) Free energy per site obtained by a Widom integration scheme of a single AMC box of 64 atoms (red dotted line), a single AMC box of 4096 atoms (black solid line), and a large CMC system of 64 cells of 64 atoms (blue dashed line), at temperature equal to $T = 0.8T_c$.

compared to the one computed with the Widom scheme applied to CMC simulations with 64 cells of 64 atoms. It shows that the total free energy is well reproduced by the CMC method, even in the concentration region of the miscibility gap. An additional curve corresponding to the free energy of a single cell of 64 atoms is plotted to emphasize again the dependency of the local free energy with the cell size (see also Fig. 3). The relative error between the AMC simulation and the equivalent CMC simulation with the same number of atomic sites is below 3%. To exemplify the reliability of CMC simulations with respect to AMC simulations in the miscibility gap, we discuss a specific point inside the miscibility gap and choose the spinodal limit for that purpose. The spinodal limit corresponds to the concentration value at which a change of sign of the first derivative of the free energy with respect to concentration occurs. The spinodal limit is thus a function of the size of the whole system. Thermodynamic consistency implies that AMC and CMC simulations should provide the same value of the spinodal limit if they are performed on a system with the same number of atomic sites. Performing simulations on a 4096 site box, the finite difference provides us with the first derivative of the chemical potential and thus the spinodal limit. A relative difference between CMC and AMC spinodal limit of around 5% was observed.

The stiffness parameter κ_N is crucial as it triggers phase transitions and controls microstructures of out-of-equilibrium systems. Therefore, in order to estimate the required accuracy for its calculation, the sensitivity of the free energy to errors on the measurement of the stiffness is investigated. Figure 12 shows that the free energy is sensitive to the stiffness parameter. While the effect of an increase of 20% of κ_N is hardly noticeable on the minimum of the free energy, its impact is important in the miscibility gap. Figure 12 shows that at $c = 0.5$, the disagreement with AMC simulation on the free energy is increased by a factor of two for an increase of κ_N by 20%. However, this disagreement remains limited compared to the depth of the well. On the other hand, we remind one

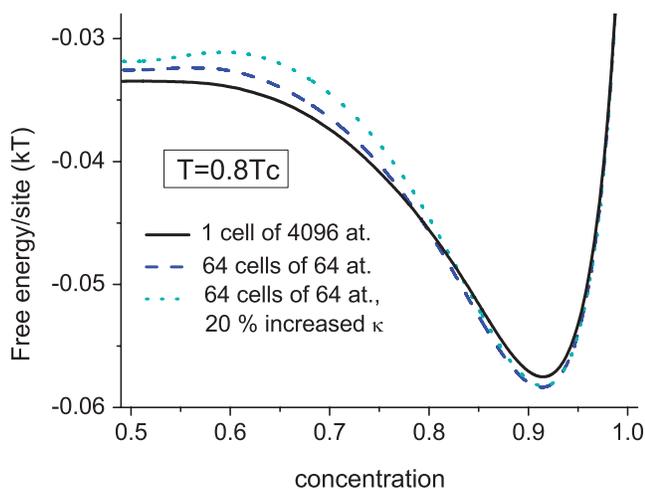


FIG. 12. (Color online) Free energy per site obtained by a Widom integration scheme of a single AMC box of 4096 atoms (black solid line), a CMC system of 64 cells of 64 atoms (blue dashed line), and the same with a stiffness κ increased by 20% (light-blue dotted line), at temperature equal to $T = 0.8T_c$.

that κ_N was extrapolated using a polynomial approximation (see Sec. III B2). The uncertainty of κ_N due to this polynomial approximation can be estimated to roughly 10%. Thus, taking into account the previous discussion, we can expect this error to be of little consequence on macroscopic properties.

V. APPLICATION TO FE-CU

Extensive *ab initio* calculations have already been performed on the Fe-Cu system,² which allowed one to build a set of first-NN and second-NN pair interactions. The corresponding AMC simulations were observed to be in good agreement with experimental thermodynamic and kinetic data. We consider here the same atomic interactions and again use them to validate the parametrization procedure and the CMC algorithm. Above $T \approx 1100$ K, the Fe-Cu alloy displays an allomorphic transformation from a body-centered-cubic to a face-centered-cubic structure. Since the rigid lattice does not allow allomorphic transformations, such a phase transition is completely ignored by the present AMC and thus CMC simulations.

A. The cellular Fe-Cu Hamiltonian

If the atomic Hamiltonian had been restricted to first-NN interactions, then the previous results could have been immediately employed by rescaling the temperature. The present study allows one to check if the parametrization procedure and the CMC algorithm still hold in a system including longer-range interactions.

We again use the coarse-graining procedure presented above. The mesoscopic cell interactions are limited to first-NN cells only. The cell local free energies and boundary correction terms are computed using, respectively, the Widom scheme and the coupled Widom scheme according to the parametrization procedure described in Sec. III. All quantities are used as input parameters of the CMC code without additional treatment. For various cell sizes, the interaction stiffness is derived from the analytical free-energy calculation of dilute two-cell systems. The resulting values are interpolated and extrapolated to higher concentrations using a parabolic fit.

B. The thermodynamic Fe-Cu properties

The phase diagram of the Fe-Cu system has been computed using both CMC and AMC simulations. As shown in Fig. 13, the overall agreement is very good. While the phase diagram of a mean-field model is correct only at low temperature, the phase diagram obtained with the CMC method is still good at high temperatures. However, the agreement obtained with the smallest cell of 27 atoms is not as satisfying as the one obtained in the situation described in Sec. IV, where the atomic Hamiltonian was limited to first-NN interactions (see Fig. 5). This loss of accuracy can be explained considering the size of the atomic interaction range. Indeed, the correlation length at the atomic scale increases with the range of the atomic interactions. Consequently, the precision of the coarse-graining procedure used here, in which the effective cell interactions are limited to first NN, will decrease for a given cell size when the atomic interaction range increases. Therefore, we can see in Fig. 13 that as soon as the cell has a

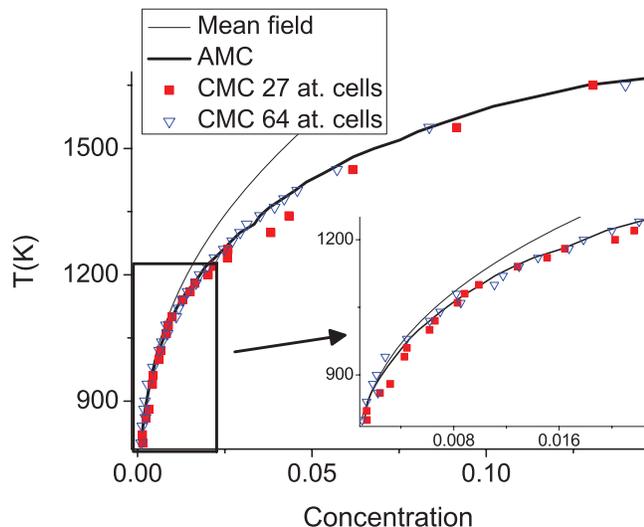


FIG. 13. (Color online) Phase diagram of the Fe-Cu system in the Fe-rich region obtained through AMC and CMC simulations. The small window shows a zoom of the dilute region. The thin line is the mean-field approximation, the broad one is the AMC result, and the symbols are the CMC results.

size of 64 atoms, the phase diagram is in much better agreement with the reference AMC one. This illustrates the fact that away from T_c , i.e., when the correlation length is finite, it is always possible to select a minimum cell size for which the coarse-grained procedure with effective interactions limited to first NN will reproduce accurately the overall thermodynamic behavior.

The fluctuation spectra of the Fe-Cu system are obtained using the same procedure as in Sec. III. Once again, as can be observed in Fig. 14 at $T = 1700$ K, a good overall agreement is obtained.

The study of the interface profile is consistent with the fluctuation spectra. As can be seen in Fig. 15, the interface

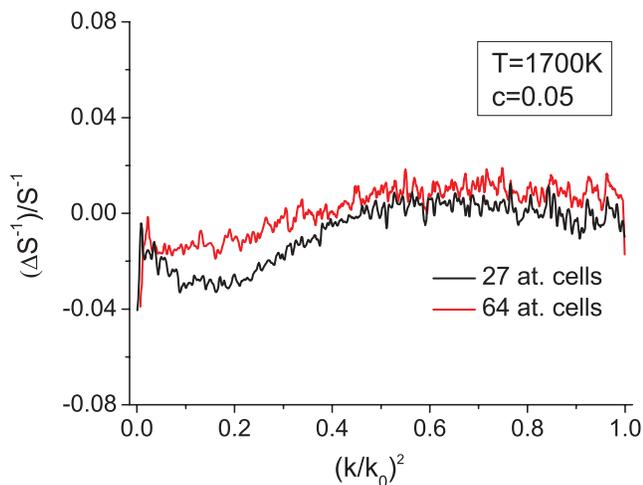


FIG. 14. (Color online) Relative difference between AMC and CMC fluctuation spectra with respect to the AMC spectrum at a concentration $c = 0.05$ and a temperature $T = 1700$ K with cells of 27 atoms (black) and 64 atoms (red). $k_0^2 = 3(\frac{2\pi}{d})^2$.

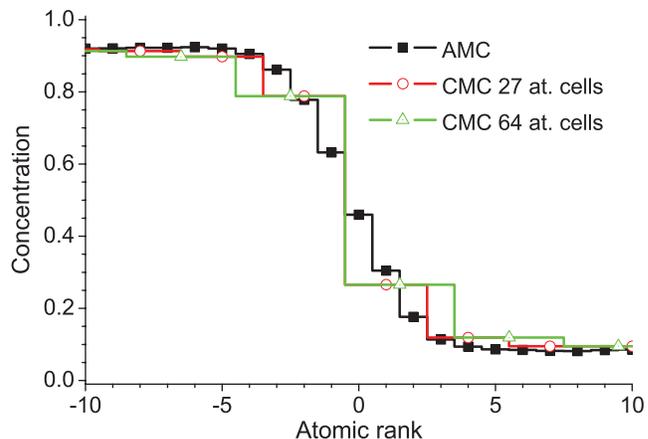


FIG. 15. (Color online) Equilibrium interface profile of the Fe-Cu system obtained with AMC simulation and CMC simulations at various cell sizes and at $T = 1550$ K.

profile at $T = 1550$ K is qualitatively correct. The measurement of the profile width by adjusting the classical function $c(x) = 0.5 + (c_s - 0.5) \tanh(\frac{x}{2B})$ on the profile shows that a semiquantitative agreement is obtained between CMC results for 27 and 64 atom cells and AMC results (see Table II).

Finally, we confirm that these results were obtained using the systematic parametrization procedure proposed in Sec. III A, without any free parameter. They show the reliability of our coarse-graining approach.

VI. CONCLUSION

To make a link between atomic and macroscopic simulations, a mesoscopic method based on a coarse-graining procedure that keeps the discrete aspect of atoms is presented: the cellular Monte Carlo algorithm. The parametrization procedure relies on an atomic lattice model of alloys. A cellular Hamiltonian is obtained using an AMC algorithm combined with a Widom integration scheme to get local free-energy terms associated with a single cell and direct free-energy calculations of a two-cell system for the stiffness parameter between cells. It is shown that this procedure allows for the determination of this mesoscopic stiffness parameter down to low temperature. This cellular Hamiltonian is directly incorporated into the CMC algorithm. This procedure keeps the nonlinear link between the temporal derivatives of the concentration field and the thermodynamic driving force. The overall procedure leads to quantitative simulations of the thermodynamic properties, such as the phase diagram, equilibrium fluctuations, or interface profiles. Also, the good

TABLE II. Parameters of the interface profile of the Fe-Cu system at 1550 K at various cell sizes. The interface profile is fitted with the function $c(x) = 0.5 + (c_s - 0.5) \tanh(\frac{x}{2B})$.

d^3	c_s	\pm	B	\pm
1	0.08	0.01	1.11	0.05
27	0.09	0.01	1.0	0.1
64	0.09	0.01	1.3	0.1

agreement between the AMC and CMC predictions of the free energies of finite-size systems provides a full validation of the parametrization method at cell concentrations not only in the stable region but also in the miscibility gap. It is emphasized that the CMC ingredients (cell free energy, periodic boundary correction term, and mesoscopic stiffness coefficient λ_N^d) are highly cell-size dependent.

As in phase field approaches, the CMC method tackles the simulation of concentrated as well as dilute alloys, whereas some other mesoscopic approaches of the thermodynamics of inhomogeneous systems are usually limited to a more restrained concentration range. Close to T_c , a better understanding of the variation of the cellular interaction energy with the concentration difference between cells and the cell size would be useful to improve the parametrization procedure. The application to the Fe-Cu alloy containing first-NN, but also second-NN, atomic interactions extends the validation of the method to longer-range interaction models. It can be extended easily to larger cluster interactions. Moreover, the coarse-graining procedure used to define the cellular Hamiltonian is not limited to rigid lattices. Continuous degrees of freedom, such as displacements around an average lattice, can be easily integrated within the Widom scheme. This would lead to a coarse-grained cellular Hamiltonian that embeds the free-energy contributions of atomic displacements. Also, if atomic size mismatch leads to a change of lattice parameter, then the long-range elastic interactions induced by coherency could be incorporated using the usual continuous elasticity theory, provided that the cells are large enough.

As an AMC algorithm corresponds to a CMC algorithm in the particular case of cells containing a single atom, an adaptive Monte Carlo algorithm would be easy to implement. The outcome will be the same cellular Hamiltonian, complemented by associated coarse-grained mobilities defined at the scale of the cells. The authors of Ref. 12 presented a procedure to derive coarse-grained mobilities from an atomic model of the direct exchange diffusion mechanism. This approach has to be generalized to describe realistic diffusion mechanisms such as the vacancy mediated mechanism.

ACKNOWLEDGMENTS

Part of this work has been funded by the European FP7 Perform project and the European fusion materials modeling program (EFDA). The authors want to thank Vasily Bulatov for the fruitful discussions they had at the very beginning of the project and Frédéric Soisson for his assistance with the AMC code and the modeling of Fe-Cu alloys.

APPENDIX A: WIDOM INTEGRATION SCHEME FOR AMC AND CMC SYSTEMS

The Widom integration scheme is presented here in the formalism of a binary alloy on a rigid lattice. We consider a lattice made of N_{tot} sites, either occupied by atoms of type A or B , with the latter being called the solute. Each configuration of the N solute atom system can be seen as a configuration of the $(N-1)$ solute atom system in which an A atom is changed into a B atom. Following this idea, we write the canonical partition function with N solute atoms as

a function of the energy of a system of $(N-1)$ solute atoms plus the energy required to change an A into a B . Let Z_N be the canonical partition function of a N solute atom system, Ω_N its phase space, $\mathbb{H}_{\mathbf{n}}$ the value of its Hamiltonian in the configuration \mathbf{n} , and $\tau_{\mathbf{n}}$ the set of the positions where an A is available:

$$Z_N = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_N} e^{-\beta \mathbb{H}_{\mathbf{n}}}, \quad (\text{A1})$$

$$Z_N = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_{N-1}} e^{-\beta \mathbb{H}_{\mathbf{n}}} \left(\sum_{j \in \tau_{\mathbf{n}}} e^{-\beta \Delta E_{j^+}} g^+ \right), \quad (\text{A2})$$

where ΔE_{j^+} is the energy required to change an A into a B on site j , and $(g^+)^{-1}$ is the number of times a given configuration is built this way. As a consequence, in general g^+ is a configuration-dependent quantity: $g^+ = g_{\mathbf{n},j}^+$. We can write that

$$\frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \frac{\sum_{\mathbf{n} \in \Omega_{N-1}} e^{-\beta \mathbb{H}_{\mathbf{n}}} \left(\sum_{j \in \tau_{\mathbf{n}}} g_{\mathbf{n},j}^+ e^{-\beta \Delta E_{j^+}} \right)}{\sum_{\mathbf{n} \in \Omega_{N-1}} e^{-\beta \mathbb{H}_{\mathbf{n}}}}. \quad (\text{A3})$$

This is a thermodynamic average deduced from a $(N-1)$ solute atom system:

$$\frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \left\langle \sum_{j \in \tau_{\mathbf{n}}} g_{\mathbf{n},j}^+ e^{-\beta \Delta E_{j^+}} \right\rangle_{N-1}. \quad (\text{A4})$$

As a result, we obtain the exchange chemical potential

$$\begin{aligned} \mu_{(N-1)}^{A \rightarrow B} &= F_N - F_{N-1} \\ &= -\beta^{-1} \ln \left\langle \sum_{j \in \tau_{\mathbf{n}}} g_{\mathbf{n},j}^+ e^{-\beta \Delta E_{j^+}} \right\rangle_{N-1}. \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

In a similar way, we can build the $(N-1)$ solute atom partition function as a function of the N solute atom partition function and deduce from it the chemical potential

$$Z_{N-1} = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_N} e^{-\beta \mathbb{H}_{\mathbf{n}}} \left(\sum_{i \in \alpha_{\mathbf{n}}} e^{-\beta \Delta E_{i^-}} g_{\mathbf{n},i}^- \right), \quad (\text{A6})$$

where $\alpha_{\mathbf{n}}$ is the set of sites occupied by a B atom in configuration \mathbf{n} , ΔE_{i^-} is the energy required to turn a B into an A on site i , and $1/g_{\mathbf{n},i}^-$ is the number of times a given configuration is built this way. Using the same procedure as above, we then obtain

$$\begin{aligned} \mu_{(N)}^{B \rightarrow A} &= F_{N-1} - F_N \\ &= -\beta^{-1} \ln \left\langle \sum_{i \in \alpha_{\mathbf{n}}} g_{\mathbf{n},i}^- e^{-\beta \Delta E_{i^-}} \right\rangle_N. \end{aligned} \quad (\text{A7})$$

In principle, if the thermodynamic averages are computed exactly, we have $\mu_{(N)}^{B \rightarrow A} = -\mu_{(N-1)}^{A \rightarrow B}$. However, due to the finite length of the Markov chain, a discrepancy may appear between the estimations of these two quantities.

For an AMC system, $g_{\mathbf{n},j}^+$ and $g_{\mathbf{n},i}^-$ are independent of the configuration:

$$g_{\mathbf{n},j}^- = \frac{1}{N_{\text{tot}} - (N-1)}, \quad g_{\mathbf{n},j}^+ = \frac{1}{N}. \quad (\text{A8})$$

In a CMC system, this is not the case: atoms of a given cell are undifferentiated and then the number of ways a cell may increase by one its number of solute atoms reduces to one. Similarly, while the set τ_n is the set of positions of the A atoms in AMC, in CMC it is the set of the nonfull cells. Therefore, the g^+ term of Eq. (A5) becomes the inverse of the number of cells which have B atoms after the virtual addition of a solute atom B :

$$g_n^+ = \frac{1}{N_{\text{cell}} - N_{\text{empty}(n,j)}}, \quad (\text{A9})$$

where N_{cell} is the total number of cells and $N_{\text{empty}(n,j)}$ is the number of empty cells in B after the virtual addition in the configuration (\mathbf{n}) . We note that in the case of a single site cell, the AMC expression of g^+ is retrieved. Moreover, as in general in a CMC system $g_{n,j}^+$ is configuration dependent, it has to be computed for the various cell configurations which are explored during the thermodynamic averaging process.

APPENDIX B: WIDOM INTEGRATION OF TWO INTERACTING SYSTEMS

We consider a system made of two coupled subsystems. No particle exchange is allowed between them, but there are some chemical interactions between atoms of different subsystems, with every subsystem being identical to a single cell. Let $Z_{N,N}$ be the partition function of a coupled system of two N solute atom cells, $\Omega_N \otimes \Omega_N$ be its phase space, and \mathbb{H}_n be its Hamiltonian in the configuration \mathbf{n} . We then have the relationship

$$Z_{N,N} = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_N} \sum_{\mathbf{m} \in \Omega_N} e^{-\beta \mathbb{H}_{n,m}}. \quad (\text{B1})$$

Similarly as done previously, we can write the canonical partition function of the coupled system with $(N+1, N+1)$ solute atoms as a function of the Hamiltonian of a system of (N, N) particles. First we use the previous approach on one of the subsystems:

$$Z_{N+1,N+1} = \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_N} \left[\sum_{\mathbf{m} \in \Omega_{N+1}} e^{-\beta \mathbb{H}_{n,m}} \left(\sum_{k \in \tau_n} e^{-\beta \Delta E k^+} g_{n,k}^+ \right) \right]. \quad (\text{B2})$$

Here, for example in an AMC system, $g_n^+ = \frac{1}{N+1}$. Then we apply the same approach on the second subsystem:

$$Z_{N+1,N+1} = \sum_{\mathbf{m} \in \Omega_N} \sum_{\mathbf{n} \in \Omega_N} e^{-\beta \mathbb{H}_{n,m}} \times \left[\sum_{k \in \tau_n} \sum_{l \in \tau_m} (e^{-\beta \Delta E k^+} g_{n,k}^+) (e^{-\beta \Delta E l^+} g_{m,l}^+) \right]. \quad (\text{B3})$$

The resulting partition function ratio is then written as

$$\frac{Z_{N+1,N+1}}{Z_{N,N}} = \left\langle \sum_{k \in \tau_n} \sum_{l \in \tau_m} (e^{-\beta \Delta E k^+} g_{n,k}^+) (e^{-\beta \Delta E l^+} g_{m,l}^+) \right\rangle_{N,N}. \quad (\text{B4})$$

We deduce the free-energy difference:

$$\beta(F_{N+1,N+1} - F_{N,N}) = -\ln \left[\left\langle \sum_{l \in \tau_n} \sum_{k \in \tau_n} (e^{-\beta \Delta E k^+} g_{n,k}^+) (e^{-\beta \Delta E l^+} g_{m,l}^+) \right\rangle_{N,N} \right]. \quad (\text{B5})$$

By carrying out this calculation at every cell concentration, one gets the homogeneous interaction term.

APPENDIX C: EXACT CALCULATION IN THE DILUTE LIMIT OF THE FREE ENERGY

In the dilute limit, exact cellular free energies can be easily calculated. The interaction stiffness can be computed from the values of F_1 , F_0 , $F_{1,1}$, and $F_{2,0}$. Let Z_1 (Z_2) be the number of neighbors in the first (second) shell. Considering that in a cell of size d , there are d^3 sites and, as a consequence, $\frac{d^3(d^3-1)}{2}$ ways to put a pair of solute atoms into it, we define Y_1 (Y_2) as the number of configurations among them, where the two atoms are first (second) NN. Similarly, in a two-cell system with PBC, there are $\frac{d^3(d^3-1)}{2}$ configurations with two, and only two, solute atoms in the same cell. We define in such a case W_1 (W_2) the number of configurations among them where the two atoms are first (second) NN. Finally, in a two-cell system with PBC, there are d^6 configurations with a single solute atom in each cell, and we define X_1 (X_2) as the number of configurations among them where the two atoms are first (second) NN. Using the definition of the free energy as the logarithm of the partition function, we obtain

$$F_{2,0} = -\beta^{-1} \ln \left\{ \left[\frac{d^3(d^3-1)}{2} - W_1 - W_2 \right] e^{-\beta V_1^{AB}(2Z_1)} \times e^{-\beta V_2^{AB}(2Z_2)} + W_1 e^{-\beta V_1^{AB}[2(Z_1-1)]} e^{-\beta V_2^{AB}[2(Z_2)]} e^{-\beta V_1^{BB}} \times e^{-\beta V_1^{AA}} + W_2 e^{-\beta V_1^{AB}(2Z_1)} e^{-\beta V_2^{AB}[2(Z_2-1)]} e^{-\beta V_2^{BB}} \times e^{-\beta V_2^{AA}} \right\} - \beta^{-1} \ln \left[e^{-\beta V_1^{AA}(2Z_1/2d^3-2Z_1)} \times e^{-\beta V_2^{AA}(2Z_2/2d^3-2Z_2)} \right], \quad (\text{C1})$$

$$F_{1,1} = -\beta^{-1} \ln \left[(d^6 - X_1 - X_2) e^{-\beta V_1^{AB} 2Z_1} e^{-\beta V_2^{AB} 2Z_2} + X_1 e^{-\beta V_1^{AB} 2(Z_1-1)} e^{-\beta V_2^{AB} 2(Z_2)} e^{-\beta V_1^{BB}} e^{-\beta V_1^{AA}} + X_2 e^{-\beta V_1^{AB} 2(Z_1)} e^{-\beta V_2^{AB} 2(Z_2-1)} e^{-\beta V_2^{BB}} e^{-\beta V_2^{AA}} \right] - \beta^{-1} \ln \left[e^{-\beta V_1^{AA}(2Z_1/2d^3-2Z_1)} e^{-\beta V_2^{AA}(2Z_2/2d^3-2Z_2)} \right], \quad (\text{C2})$$

$$F_2 = -\beta^{-1} \ln \left\{ \left[\frac{d^3(d^3-1)}{2} - Y_1 - Y_2 \right] e^{-\beta V_1^{AB} 2Z_1} e^{-\beta V_2^{AB} 2Z_2} + Y_1 e^{-\beta V_1^{AB} 2(Z_1-1)} e^{-\beta V_2^{AB} 2(Z_2)} e^{-\beta V_1^{BB}} e^{-\beta V_1^{AA}} + Y_2 e^{-\beta V_1^{AB} 2(Z_1)} e^{-\beta V_2^{AB} 2(Z_2-1)} e^{-\beta V_2^{BB}} e^{-\beta V_2^{AA}} \right\} - \beta^{-1} \ln \left[e^{-\beta V_1^{AA}(Z_1/2d^3-2Z_1)} e^{-\beta V_2^{AA}(Z_2/2d^3-2Z_2)} \right], \quad (\text{C3})$$

$$F_1 = -\beta^{-1} \ln \left(d^3 e^{-\beta V_1^{AB} Z_1} e^{-\beta V_2^{AB} Z_2} \right) - \beta^{-1} \ln \left[e^{-\beta V_1^{AA}(Z_1/2d^3-Z_1)} e^{-\beta V_2^{AA}(Z_2/2d^3-Z_2)} \right], \quad (\text{C4})$$

TABLE III. Exact calculation of the free energy of a first-NN interaction model in the dilute limit at $T = 1.5T_c$. The free energy unit is β^{-1} .

d	$F_{2,0}$	F_2	$F_{1,1}$	F_1
3	-2.64321	-2.66593	-3.24128	-1.60784
4	-4.28958	-4.29742	-4.94995	-2.47089

where

$$W_1 = \frac{Z_1}{2}d^3 - 2d^2, \quad W_2 = \frac{Z_2}{2}d^3 - 2d^2, \quad (C5)$$

$$X_1 = 4d^2, \quad X_2 = 8d^2, \quad (C6)$$

$$Y_1 = \frac{Z_1}{2}d^3, \quad Y_2 = \frac{Z_2}{2}d^3. \quad (C7)$$

This leads to

$$\begin{aligned} \kappa_1 = & \frac{-d^8\beta^{-1}}{4} \left(\ln \left\{ \left[\frac{d^3(d^3-1)}{2} - W_1 - W_2 \right] + W_1 e^{-\beta\Omega_1} \right. \right. \\ & \left. \left. + W_2 e^{-\beta\Omega_2} \right\} - \ln \left\{ \left[\frac{d^3(d^3-1)}{2} - Y_1 - Y_2 \right] + Y_1 e^{-\beta\Omega_1} \right. \right. \\ & \left. \left. + Y_2 e^{-\beta\Omega_2} \right\} - \ln[(d^6 - X_1 - X_2) + X_1 e^{-\beta\Omega_1} \right. \\ & \left. \left. + X_2 e^{-\beta\Omega_2}] + \ln(d^6) \right), \quad (C8) \end{aligned}$$

where we have defined the ordering energies

$$\Omega_1 = V_1^{AA} + V_1^{BB} - 2V_1^{AB}, \quad (C9)$$

$$\Omega_2 = V_2^{AA} + V_2^{BB} - 2V_2^{AB}. \quad (C10)$$

In the case of a first-NN interaction model, we obtain the values presented in Table III.

- ¹E. Clouet, L. Laé, T. Épicier, W. Lefebvre, M. Nastar, and A. Deschamps, *Nature Mater.* **5**, 482 (2006).
²F. Soisson and C.-C. Fu, *Phys. Rev. B* **76**, 214102 (2007).
³Mao, C. K. Sudbrack, K. E. Yoon, G. Martin, and D. N. Seidman, *Nature Mater.* **6**, 210 (2007).
⁴T. Jourdan, F. Soisson, E. Clouet, and A. Barbu, *Acta Mater.* **58**, 3400 (2010).
⁵T. Jourdan, J.-L. Bocquet, and F. Soisson, *Acta Mater.* **58**, 3295 (2010).
⁶G. Boussinot, Y. Le Bouar, and A. Finel, *Acta Mater.* **58**, 4170 (2010).
⁷G. Boussinot, A. Finel, and Y. Le Bouar, *Acta Mater.* **57**, 921 (2009).
⁸M. Cottura, Y. Le Bouar, A. Finel, B. Appolaire, K. Ammar, and S. Forest, *J. Mech. Phys. Solids* **60**, 1243 (2012).
⁹A. Gaubert, A. Le Bouar, and A. Finel, *Philos. Mag. B* **90**, 375 (2010).
¹⁰K. Kaski, K. Binder, and J. D. Gunton, *Phys. Rev. B* **29**, 3996 (1984).
¹¹J. S. Langer, M. Bar-on, and H. D. Miller, *Phys. Rev. A* **11**, 1417 (1975).
¹²Q. Bronchart, Y. Le Bouar, and A. Finel, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 015702 (2008).

- ¹³F. Soisson and G. Martin, *Phys. Rev. B* **62**, 203 (2000).
¹⁴Y. Le Bouar and F. Soisson, *Phys. Rev. B* **65**, 094103 (2002).
¹⁵F. Soisson, A. Barbu, and G. Martin, *Acta Mater.* **44**, 3789 (1996).
¹⁶S. Schmauder and P. Binkele, *Comput. Mater. Sci.* **24**, 42 (2002).
¹⁷G. E. Murch and R. J. Thorn, in *Proceedings of the 1976 International Conference on Computer Simulation for Materials Applications, Gaithersburg, MD, USA, 19-21 April 1976* (Nat. Bur. Standards, Washington, DC, USA, 1976), pp. 245–51.
¹⁸H. Meirovitch and Z. Alexandrowicz, *Mol. Phys.* **34**, 1027 (1976).
¹⁹D. P. Landau and K. Binder, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000).
²⁰N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, and A. H. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
²¹M. Plapp, *Philos. Mag.* **91**, 25 (2011).
²²H. Furukawa and K. Binder, *Phys. Rev. A* **26**, 556 (1982).
²³J. Cahn and J. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
²⁴J. D. Gunton and M. Droz, *Introduction to the Theory of Metastable and Unstable States*, Lecture Notes in Physics, Vol. 183 (Springer, New York, 1983).
²⁵D. Le Floc'h, T. Saha-Dasgupta, and A. Finel, *Comput. Mater. Sci.* **8**, 192 (1997).

2.3 Commentaires

Plusieurs différences sont notables entre la paramétrisation thermodynamique employées dans l'article présenté et celle employée dans les simulations présentées dans la première partie. La première concerne la forme des cellules employées. Des cellules présentant des faces correspondants aux surfaces de moindre énergie ont été adoptées dans l'article. La forme de ces cellules introduit cependant une rupture de symétrie par rapport au réseau atomique. Une autre forme de cellule a été choisie pour cette raison pour les simulations cinétiques. Il a été vérifié que les propriétés thermodynamique, spectres de fluctuation et diagramme de phase, demeurait inchangé. Le spectre de fluctuation obtenu avec de telles cellules est présenté figure 2.1

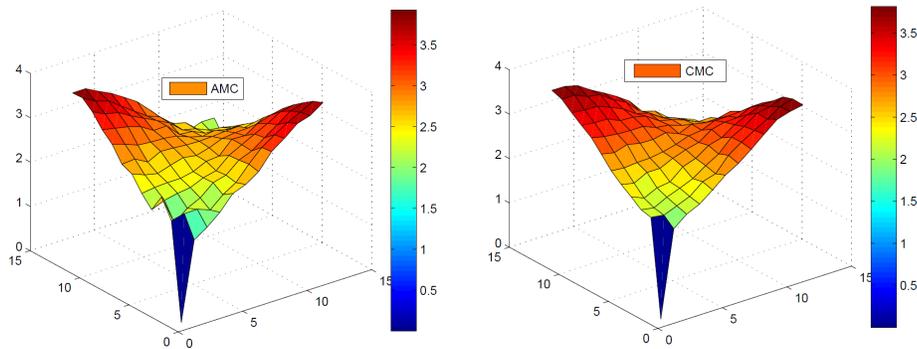


FIGURE 2.1 – Spectre de fluctuation en fonction des projections k_x et k_y du vecteur d'onde réduit sur les axes x et y , par simulation AKMC à gauche, par simulation CKMC à droite. Les simulations sont effectuées en utilisant des cellules identiques à celles utilisées pour les simulations CKMC de la première partie, à une température $T = 1.5T_c$ et une concentration $c = 0.25$.

Les problèmes de morphologie des précipités rencontrés dans les simulations CKMC du premier chapitre montrent que le choix des faces des cellules n'est pas anodin. Dans la paramétrisation thermodynamique employée, seule des interactions entre cellules premières voisines sont considérées. Si un tel choix permet de reproduire l'énergie totale d'interface, il doit cependant être remis en question au vu de la morphologie des précipités obtenus. Une réflexion serait nécessaire concernant l'organisation des cellules et leurs interactions.

D'autre part, les cinétiques présentées ont lieu dans le ternaire A-B-V, une lacune étant nécessaire à la reproduction de la cinétique. Des calculs dans ce ternaire ont donc dû être effectué. Toute la paramétrisation présentée s'adapte facilement à un alliage ternaire, sans adaptation particulière. Une construction entière de l'énergie libre du ternaire n'a cependant pas été jugée utile. Une seule lacune ayant été introduite dans la boîte de simulation, seule les énergies en absence de lacune et en présence d'une lacune unique ont été considérées.

Chapitre 3

Construction des grandeurs cinétiques à l'échelle macroscopique à partir de l'échelle atomique

A matrice d'Onsager, qui détaille les flux et leurs couplages à été évoquée dans le premier chapitre. Elle s'est montrée nécessaire à l'expression des flux mésoscopiques utilisés dans les simulations Monte Carlo cellulaire cinétique. Ce chapitre est consacré uniquement à la matrice d'Onsager. Il y est discuté comment elle peut être obtenue, comment il est possible de déduire les propriétés cinétiques macroscopiques d'un alliage de ses propriétés à l'échelle atomique. Dans la partie 3.1.1 un cadre formel permettant de définir la matrice d'Onsager et différentes méthodes permettant de la calculer sont présentés. L'une d'elles, la méthode du Champ Moyen Auto-Cohérent a été développée afin de permettre un calcul systématique de ces propriétés cinétiques pour un mécanisme lacunaire. Ce travail est présenté dans la partie 3.2. Certaines des approximations effectuées dans ce cadre sont ensuite étudiées dans la partie 3.3. Des modèles cinétiques plus avancés ont ainsi pu être développés, susceptibles de décrire finement la cinétique macroscopique d'alliages réels. Les calculs DFT permettant d'obtenir le paysage énergétique à l'échelle atomique et de paramétrer de tels modèles cinétiques. Cette démarche est appliquée dans la partie 3.4.

3.1 La matrice d'Onsager

La thermodynamique des processus irréversibles (TPI) permet de décrire l'évolution d'un système proche de l'équilibre, fournissant un cadre dans lequel peut se définir la matrice d'Onsager. Elle propose une séparation claire entre les contribu-

tions thermodynamique et cinétique lors de cette évolution. La première partie de ce chapitre est dédiée à la description de la diffusion à l'échelle macroscopique par la TPI. Les principales caractéristiques de la diffusion à l'échelle atomique sont ensuite présentées. Enfin sont abordées les approximations et méthodes permettant de calculer la matrice d'Onsager pour un alliage évoluant par mécanisme lacunaire.

3.1.1 Description macroscopique de la cinétique

3.1.1.1 Thermodynamique des processus irréversibles

La thermodynamique des processus irréversibles est une théorie macroscopique des états et des processus proches de l'équilibre thermodynamique.

Elle décrit des processus *irréversibles*, intrinsèquement hors équilibre, parmi lesquels figurent les phénomènes de relaxation. Elle peut en outre servir à décrire des systèmes stationnaires maintenus hors équilibre, comme par exemple le cas où des flux entre deux réservoirs se produisent à travers le système étudié.

La TPI se base sur l'utilisation d'un paramètre de contrôle de l'écart à l'équilibre et sur une approximation linéaire des phénomènes qui en résultent. En utilisant la dérivée du potentiel thermodynamique, chaque variable thermodynamique extensive X_i peut être couplée linéairement à une force F_i , comme par exemple un gradient de température qui produit une chaleur ou un gradient de potentiel chimique qui produit un flux d'une espèce chimique (voir [129] par exemple). Ceci permet de décrire une énergie d'excès $F_i dX_i$. La démonstration suivante est valable dans le cas où la négentropie $-S$ est le potentiel thermodynamique du système, mais est identique pour tout autre cas avec le potentiel thermodynamique correspondant. Dans l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local, l'entropie est une grandeur extensive et une fonction d'état des variables locales. Elle peut donc être décrite par une fonction des variables extensives d'état X_i :

$$d(S) = \sum_i \frac{dS}{dX_i} d(X_i). \quad (3.1)$$

Par exemple dans le cas usuel d'un système chimique $\{E, V, N_i\}$ cette équation s'écrit :

$$d(S) = dE - pdV + \sum_i \frac{\mu_i}{k_b T} dN_i. \quad (3.2)$$

S étant le potentiel thermodynamique, toutes ces grandeurs sont conservatives Ceci peut aussi être formulé en terme de densité locale en considérant x_i la densité locale de X_i et s la densité d'entropie :

$$d(s) = \sum_{i,r} \frac{dS}{dX_i} d(x_i(r)). \quad (3.3)$$

Si l'on s'intéresse à un phénomène de transport, il faut considérer entre deux points les flux \mathfrak{J}_i de x_i se produisant. A partir de cet ensemble de flux il est possible de construire un flux :

$$\phi = \sum_j \frac{dS}{dX_j} \mathfrak{J}_j. \quad (3.4)$$

ϕ est l'entropie associée aux variables transportées. Il s'agit donc du flux \mathfrak{J}_s de la partie conservative de l'entropie, associé au transport des *quantités conservées* $\{X_j\}$.

D'autre part, à toute grandeur A de densité a peut être associée une équation bilan qui s'écrit à l'échelle locale :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \nabla \bullet \mathfrak{J}_a = \sigma_a, \quad (3.5)$$

où σ_A est la production locale de A et \mathfrak{J}_A son flux.

Dans le cas de l'entropie, qui n'est pas une variable conservative, l'équation de bilan local comprend un terme de création : $\sigma_s \neq 0$.

Afin de développer la divergence des flux dans ce cas, l'équation 3.4 est utilisée :

$$\mathfrak{J}_s = \sum_j F_j \mathfrak{J}_j, \quad (3.6)$$

où l'on définit $F_j = \frac{dS}{dx_j}$. Sa divergence s'exprime ensuite :

$$\nabla \bullet \mathfrak{J}_s = \sum_j \nabla(F_j) \bullet \mathfrak{J}_j + F_j \nabla \bullet \mathfrak{J}_j, \quad (3.7)$$

$$\nabla \bullet \mathfrak{J}_s = \sum_j \nabla(F_j) \bullet \mathfrak{J}_j - F_j \frac{\partial x_j}{\partial t}, \quad (3.8)$$

$$\nabla \bullet \mathfrak{J}_s = \sum_j \nabla(F_j) \bullet \mathfrak{J}_j - \frac{\partial s}{\partial t}. \quad (3.9)$$

Ainsi en substituant cette expression dans l'équation de bilan 3.5 appliquée à l'entropie, on peut exprimer la production d'entropie comme :

$$\sigma_s = \sum_j \nabla F_j \bullet \mathfrak{J}_j. \quad (3.10)$$

Ceci permet de définir l'affinité thermodynamique (appelée aussi force motrice) $\mathbf{F}_i = \nabla \frac{\partial s}{\partial x_i}$, qui relie la variation d'entropie aux flux de grandeurs extensives :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_j \mathbf{F}_j \bullet \mathfrak{J}_j. \quad (3.11)$$

Les forces motrices peuvent ainsi être des gradients de potentiel chimique, qui sont associés au champ de concentration, mais aussi des gradients de contrainte, associés au champ de déformation, de potentiel électrique, etc. . Un potentiel chimique uniforme, ou des contraintes uniformes, n'induisent pas de flux dans le système : ce sont les inhomogénéités, exprimées par les gradients, qui sont à l'origine des flux. La valeur moyenne de ces champs peut cependant avoir un effet sur le chemin cinétique emprunté pour atteindre l'équilibre ainsi que sur la nature de l'équilibre atteint.

Sous la même hypothèse d'équilibre local, les flux des espèces conservatives peuvent à leur tour être décrits par des fonctions des affinités en utilisant la transformée de Legendre. Si l'on considère de faibles variations par rapport à l'équilibre, les flux peuvent être approximés linéairement :

$$\mathfrak{J}_j(r, t) = \sum_k L_{jk} \mathbf{F}_k(r, t) \quad (3.12)$$

Les quantités L_{ij} sont appelées *coefficients cinétiques* et forment la *matrice d'Onsager*, elles sont des fonctions des paramètres intensifs d'équilibre.

Ces quantités vérifient les propriétés de symétrie d'Onsager [123] : $L_{ik} = L_{ki}$, et la croissance de l'entropie impose qu'elle soit définie positive, ce qui entraîne pour un alliage binaire la relation d'Onsager :

$$L_{ii}L_{kk} \geq \frac{1}{4}(L_{ik}L_{ki})^2. \quad (3.13)$$

En conséquence, les termes diagonaux sont toujours positifs, contrairement aux termes non diagonaux qui peuvent être positifs comme négatifs. L'utilisation de l'approximation linéaire est centrale dans tout ce traitement : elle permet d'ignorer la dépendance des termes de la matrice d'Onsager avec les affinités et donc de se référer uniquement à l'état d'équilibre. Ce cadre linéaire permet aussi de lier facilement les grandeurs cinétiques à la question de la condition de création d'entropie, considération qui est à l'origine des relations d'Onsager.

3.1.1.2 Diffusion lacunaire dans un alliage sur réseau

Toute la discussion précédente est susceptible de s'appliquer à n'importe quel système thermodynamique. Ce travail s'intéressant exclusivement à la diffusion de nature et d'origine chimique, les seules affinités pertinentes sont les gradients de potentiel chimique :

$$\beta^{-1}\mathfrak{J}_i = - \sum_j L_{ij} \nabla \mu_j. \quad (3.14)$$

De plus, comme sont considérés uniquement les défauts lacunaires, la conservation du nombre de sites lie les flux et les forces motrices pertinentes. On peut alors définir dans le référentiel ¹ du réseau le jeu de forces motrices et de flux indépendants suivants :

$$\begin{aligned} \mu'_j &\equiv \mu_j - \mu_V \\ \beta^{-1}\mathfrak{J}_i &\equiv - \sum_j L_{ij} \nabla \mu'_j, \end{aligned} \quad (3.15)$$

où μ_V désigne le potentiel chimique des lacunes et où les sommes ne sont effectuées que sur les espèces chimiques. L'étude des propriétés cinétiques à l'équilibre et dans

1. Si un référentiel en translation par rapport au référentiel du réseau est choisi, un flux net est enregistré en sens inverse, affectant la matrice d'Onsager apparente.

son voisinage nécessite donc de calculer un total de $\frac{n(n+1)}{2}$ termes indépendants de la matrice d'Onsager, où n est le nombre d'espèces chimiques en présence.

Les termes diagonaux de la matrice d'Onsager expriment la relation entre une force thermodynamique et le flux correspondant, par exemple entre le gradient de potentiel chimique de A et le flux d'atomes A. Les termes extra-diagonaux de la matrice d'Onsager expriment eux un effet moins intuitif, celui d'une corrélation cinétique entre les mouvements d'atomes de types différents. L'exemple d'un binaire (A,V) permet de se faire une idée d'un aspect structural du phénomène : un atome A ne peut se déplacer que par échange avec une lacune V, les déplacements de A et de lacunes sont donc inversement corrélés, quelque soient les forces motrices en présence. Si l'on peut fixer artificiellement le potentiel chimique des lacunes à zéros en tout point, et un potentiel chimique de A variable dans l'espace, un mouvement de A se produit. Il induit un déplacement des lacunes dû aux corrélations cinétiques uniquement. Au-delà de cette corrélation, induite par un effet purement spatial, se produisent des corrélations provenant des différences d'interactions énergétiques : dans un ternaire (A,B,V), si les atomes de B sont fortement liés aux atomes de A, un flux d'atomes de B peut causer un flux corrélé de A, entraînés comme par viscosité.

Il peut paraître plus intuitif de penser en terme de gradient de concentration qu'en termes de gradient de potentiel chimique. L'équation des flux 3.12 peut être énoncée en terme de gradient de concentration en effectuant un développement au premier ordre du potentiel chimique :

$$-\beta^{-1}\mathfrak{J}_i = \sum_j L_{ij} \sum_k \frac{\partial \mu_j}{\partial c_k} \nabla c_k. \quad (3.16)$$

Une matrice de diffusion D_{ij} peut alors être définie :

$$D_{ik} = \sum_j \beta L_{ij} \frac{\partial \mu_j}{\partial c_k}. \quad (3.17)$$

La loi de Fick par exemple représente une approximation de la matrice de diffusivité en matrice diagonale. En réalité, les termes non diagonaux peuvent provenir du potentiel chimique comme de la matrice d'Onsager. Cette formulation montre que le caractère diagonal de la matrice de diffusion ne permet en rien d'inférer la diagonalité de la matrice de corrélation, et inversement. La connaissance seule d'une des deux matrices est insuffisante, elle doit être liée à la connaissance des forces motrices en présence.

Pour simplifier les notations, les dépendances en fonction de la direction ont été omises dans le développement précédent. Cependant, il est évident que dans le cas général, les flux et affinités sont des vecteurs dans l'espace réel à trois dimensions. En toute rigueur, la matrice d'Onsager ($L_{\alpha\beta}$) doit donc s'écrire ($L_{\alpha\beta, nm}$) où α et β sont les espèces chimiques en présence, et n la direction du flux et m la direction du potentiel chimique. Les origines de tels effets seront discutés plus en détail en section 3.2.1.4.

Le vent de lacunes $G = \frac{L_{AB}}{L_{BB}} = \frac{L_{BV}}{L_{BB}} - 1$ peut être calculé à partir de la matrice d'Onsager. C'est une grandeur permettant de mesurer le phénomène d'entraînement

d'un soluté par les lacunes : qu'il devienne inférieure à la valeur seuil -1 est la signature de l'apparition d'un effet d'entraînement. Un changement qualitatif du comportement du matériau se produit lorsque G traverse cette valeur. En présence d'un puits de lacune, un flux de lacune peut s'établir. Les atomes de soluté B suivent les lacunes vers les puits tant que $G < -1$, et s'en éloignent au contraire lorsque $G > -1$. De plus le vent de lacune est par ailleurs indépendant de la concentration en atome de soluté ou en lacune dans la limite diluée, lui procurant une certaine robustesse. Enfin dans la suite pour simplifier les notations, lorsqu'elle apparaît dans les figures, la matrice d'Onsager est normalisée par la concentration de lacune et la surface normale à la direction de diffusion d'une maille atomique. La matrice d'Onsager ainsi normalisée est homogène à une fréquence.

$$L'_{ij} \equiv \frac{L_{ij}}{c_v a^2}, \quad (3.18)$$

où a est le paramètre de maille, et c_v la concentration de lacune.

3.1.2 Description atomique de la cinétique des alliages

La TPI est une théorie définissant les grandeurs cinétiques à l'échelle macroscopique. Par contre elle ne s'intéresse aucunement à l'origine de ces grandeurs macroscopiques, à comment elles peuvent être reliées aux grandeurs à l'échelle atomique. La modélisation de la diffusion demande pourtant de connaître les mécanismes à l'échelle atomique.

3.1.2.1 Equation Maître

Un cristal parfait peut être décrit par un réseau de Bravais. Sur chacun des nœuds de ce réseau se trouve un motif sur chacun des sites duquel peut se trouver une espèce chimique, tel un atome de fer ou de chrome dans un acier. A température finie, la création de défauts est entropiquement favorisée, et des lacunes peuvent se substituer aux espèces chimiques sur ces sites. De même des sites de plus haute énergie peuvent être occupés par des atomes interstitiels, ou deux atomes peuvent venir occuper un même site atomique sous forme de "dumbbell". Dans une approximation de réseau rigide, une configuration est alors décrite par un vecteur \mathbf{n} donnant l'occupation de chacun des sites du réseau.

La barrière énergétique à franchir pour qu'un atome vienne s'échanger avec un de ses voisins étant élevée, la diffusion est généralement associée à la présence de ces défauts par exemple, un atome venant s'échanger avec une lacune ou un atome d'un dumbbell venant adhérer à un site voisin. La suite de notre propos est dédiée au mécanisme lacunaire, mais un formalisme équivalent peut être adopté pour le mécanisme interstitiel. Dans ce dernier cas, il faut cependant noter que l'orientation des dumbbells et leur changement de composition entraînent des difficultés supplémentaires à traiter avec soin.

Les transitions demeurant des événements rares, la mémoire des événements précédents est perdue entre deux sauts. La diffusion peut donc être décrite comme

un processus de Markov, où chaque évènement est décrit comme aléatoire et indépendant de l'histoire du système, mais dépendant de l'état présent. L'évolution de la probabilité $P(\mathbf{n}, t)$ de trouver le système dans une configuration donnée \mathbf{n} à un temps t est alors donnée par l'équation maîtresse :

$$\frac{dP(\mathbf{n}, t)}{dt} = \sum_{\hat{\mathbf{n}}} W(\hat{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P(\hat{\mathbf{n}}, t) - \sum_{\hat{\mathbf{n}}} W(\mathbf{n} \rightarrow \hat{\mathbf{n}})P(\mathbf{n}, t), \quad (3.19)$$

où $W(\mathbf{n} \rightarrow \hat{\mathbf{n}})$ est la probabilité par unité de temps de passer de la configuration \mathbf{n} à la configuration $\hat{\mathbf{n}}$. A l'équilibre thermique, $P(\mathbf{n})$ est donnée par la loi de Boltzmann. Le taux de transition peut quant à lui être décrit par le passage d'un col énergétique, tel que dans le modèle de liaisons coupées évoqué au paragraphe 1.1.1.2.

Le calcul des probabilités $P(\mathbf{n}, t)$, i.e. la résolution de l'équation maîtresse, peut être effectué formellement [70, 156, 46]. Pour cela l'arbre directionnel décrivant toutes les chaînes α de configurations \mathbf{k} possibles menant à cette configuration \mathbf{n} à l'instant t doit être calculé, et chaque chaîne de cet arbre doit être multipliée par le produit de toutes les probabilités de transition entre les configurations \mathbf{k} qui la forment. Cette probabilité doit ensuite être normalisée, ce qui nécessite le calcul d'une fonction de partition étendue dénombrant toutes les probabilités de tous les états.

Le calcul de la fonction de partition du système d'Ising 3D étant déjà hors de portée, le calcul d'une telle fonction de partition étendue est définitivement hors d'atteinte et des approximations sont nécessaires.

3.1.2.2 Description des alliages : cas limites usuels et description complète

Alliages infiniment dilués Il est d'usage pour traiter des alliages A(B) faiblement concentrés en atomes de soluté B d'utiliser l'approximation de l'alliage infiniment dilué où la probabilité de trouver deux atomes de soluté dans un espace fini est considérée nulle. L'ensemble des configurations peut alors être facilement dénombré, chacune étant caractérisée uniquement par la distance lacune-soluté. Un dénombrement des évènements reliant ces configurations est alors aisé. Les exemples les plus connus en sont le modèle de Le Claire à 4 fréquences pour les alliages cubiques centrés (BCC) et le modèle de Lidiard à 5 fréquences pour les alliages cubiques à face centrés (FCC) [100, 76, 77, 99], qui décrivent des alliages où les interactions interatomiques sont tronquées aux premiers voisins.

Ce dernier modèle est schématisé sur la figure 3.1, et peut être généralisé comme suit pour tout type de réseau non directionnel : L'espace est divisé en deux zones, la zone d'interaction de la lacune, où à la présence d'un atome de soluté est associée une énergie d'interaction E_0 constante, et la zone au-delà, où l'énergie d'interaction est nulle.

Deux types de configurations sont alors possibles, selon que la lacune se trouve dans la zone d'interaction de l'atome de soluté (notée I) ou pas (notée ∞). Formellement, 6 transitions sont alors possibles entre ces configurations, selon que la lacune s'échange avec un atome A ou B, et selon la configuration d'arrivée et de départ :

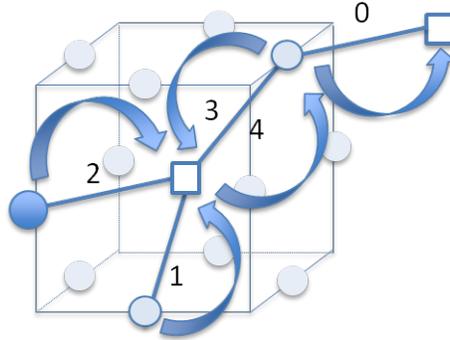


FIGURE 3.1 – Représentation des 5 fréquences du modèle de Lidiard pour l’alliage FCC

- $\infty \xrightarrow[A]{A} \infty$ noté w^0
- $I \xrightarrow[A]{A} I$ noté w^1
- $I \xrightarrow[B]{B} I$ noté w^2
- $I \xrightarrow[A]{A} \infty$ noté w^3
- $\infty \xrightarrow[A]{A} I$ noté w^4
- $\infty \xrightarrow[B]{B} \infty$ noté w^5

Les évènements de type $I \xrightarrow[B]{B} \infty$ ou $\infty \xrightarrow[B]{B} I$ sont impossibles à cause de la nécessité de garder la symétrie entre les configurations de départ et d’arrivée lorsque le réseau est non-directionnel.

Ce modèle simple permet de décrire les différents comportements de la paire lacune-soluté, la lacune pouvant soit tourner autour du soluté par le saut (1), soit s’échanger avec lui à partir de la zone d’interaction (2) ou d’un site en dehors de la zone d’interaction (6), ou encore sortir de sa zone d’interaction (3) ou y rentrer (4). Le saut (0) décrivant quant à lui le cas d’une lacune qui ne serait pas concernée par le soluté.

Si les distances d’échange lacune-soluté sont toujours inférieures à la portée des interactions, comme il sera toujours le cas dans la suite, le dernier évènement, noté (5), devient impossible, et l’on obtient le modèle à 5 fréquences de Liddiard. Sur un réseau où aucune paire de sites de la zone d’interaction n’est à distance d’échange, l’évènement (1) devient à son tour impossible. C’est par exemple le cas pour l’alliage BCC.

Lorsque des interactions plus complexes sont prises en compte, ces catégories d’évènements peuvent être subdivisées pour prendre en compte les différents sous-cas apparaissant.

Calculs cinétiques dans la limite de l’alliage dilué Dans un alliage dilué, l’environnement d’un atome de soluté étant invariant, la corrélation dans la diffusion

des atomes de soluté est régie par la capacité d'une lacune à s'échapper de sa zone d'interaction. L'idée est alors de considérer que l'efficacité d'une rencontre entre le soluté et la lacune, mesurée par le facteur de corrélation, peut s'écrire sous la forme :

$$f_B = \frac{f_e}{f_r + f_e} \quad (3.20)$$

où $f_r = 2\omega_2$ est la fréquence d'aller-retour de la lacune et f_e sa fréquence d'évasion. L'expression de la fréquence d'aller-retour se comprend facilement comme due au fait qu'il faut 2 échanges $V-B$ pour que la lacune quitte puis revienne immédiatement à sa position initiale. Dans un alliage FCC, la fréquence d'évasion f_e s'écrit $4w^1 + 7w^3$ en première approximation, la lacune pouvant s'échanger soit avec un des 4 atomes de la matrice situés en position de premier voisin tant de la lacune que du soluté, soit avec un des 7 atomes uniquement voisin de la lacune, le douzième atome étant le soluté lui-même. La prise en compte de la structure du réseau au-delà du premier voisin permet un calcul exact de la fréquence d'échappement, qui prend alors la forme :

$$f_e = 4w^1 + 7w^3 F\left(\frac{w^4}{w^0}\right) \quad (3.21)$$

où F est une fonction connue du rapport des deux fréquences w^0 et w^4 en dehors du voisinage immédiat du soluté [104, 30]. Une telle approche a permis un calcul exact du facteur de corrélation d'impureté par Koiwa *et al.*, autrement dit du terme L_{BB} de la matrice d'Onsager, pour une variété de structures qui sont référencées dans le tableau 3.2. Une structure anisotrope, la structure Hexagonale compact (HCP) a ainsi été étudiée [116, 61, 97, 59].

Le calcul des autres termes de la matrice d'Onsager est plus complexe : mesurer l'influence du soluté sur la diffusion du solvant implique de considérer les probabilités des configurations à 3 points : pour l'atome échangé, l'atome de soluté et la lacune. Ces probabilités empêchent d'appliquer l'approche de Koiwa *et al.* En conséquence aucun calcul exact n'est disponible pour ces termes. Un calcul approché de la matrice d'Onsager *complète* est cependant possible, et fut réalisé par la méthode de la réponse linéaire ou par une méthode équivalente dans les années 70 et 80 (voir paragraphe 3.1.3.1 pour plus de détails) et par la méthode du Champ Moyen Auto Cohérent (SCMF) dans les années 2000 [118], qui est l'objet de la suite de ce chapitre. Chaque structure nécessitant un calcul analytique différent et fastidieux, un nombre restreint de systèmes ont été étudiés (cf. tableau 3.1). Pour la même raison, ces calculs sont tronqués à une certaine distance au-delà de laquelle les corrélations cinétiques ne sont plus intégrées. Cette distance définit le niveau d'approximation cinétique : approximation de première coquille où les configurations sont définies par les occupations des sites premiers voisins de la lacune uniquement, et de seconde coquille dans le meilleur des cas (cf. tableau 3.1) où les sites premiers voisins des premiers voisins sont aussi considérés. Il est à noter que seules les structures les plus simples ont été abordées, et qu'aucune structure anisotrope n'a été étudiée : la structure hexagonale compacte étant notamment absente.

Alliages concentrés idéaux : modèle du gaz sur réseau L'alliage idéal est un cas limite intéressant pour étudier les alliages concentrés. Identique au modèle du

mécanisme de migration	réseau	portée des interactions	référence
lacunaire	FCC	premier voisin	[76, 77, 30, 2, 118]
lacunaire	FCC	second voisin	[121]
lacunaire	BCC	premier voisin	[99]
lacunaire	BCC	second voisin	[136, 121]
lacunaire	diamant	second voisin	[121]
interstitiel B	FCC	premier voisin	[122]
interstitiel B	BCC	premier voisin	[137]
dumbbell restreint	FCC	premier voisin	[122]
dumbbell	FCC	nulle	[44, 17, 18]
dumbbell	BCC	nulle	[17, 18]

TABLE 3.1 – Modèles d’alliage dilués A(B) pour lesquels les coefficients L_{AA}, L_{AB} et L_{BB} ont été calculés, d’après [5] et augmenté. Un dumbbell correspond à deux atomes occupant un même site, le dumbbell restreint à une modélisation simplifiée d’une telle configuration, et l’interstitiel B à un atome de soluté occupant un site interstitiel sans perturber plus particulièrement un des sites voisins

réseau	référence
FCC	[75]
SC	[75]
sites tétraédriques du BCC	[94]
sites octaédriques du BCC	[94]
diamant	[80]
hcp	[116, 61, 80, 97, 59]
NbO	[96]

TABLE 3.2 – Références de calculs seuls du coefficient L_{BB} pour un alliage A(B).

gaz sur réseau, les atomes de A ou de B d'un alliage binaire AB y sont répartis sur les noeuds d'un réseau rigide. Ces atomes peuvent s'échanger avec les lacunes lorsqu'elles se trouvent dans leur voisinage immédiat, i.e. en position de premier voisin. L'aspect "idéal" provient du fait que ces atomes n'interagissent pas entre eux ni avec la lacune, que ce soit lorsqu'ils sont sur les sites, ou en position de col : une seule probabilité d'échange ω_α entre une espèce α et une lacune est ainsi définie dans le cas du mécanisme lacunaire.

Une telle modélisation du problème possède de nombreux attraits, tel que l'invariance statistique par les transformations du réseau. Le modèle de diffusion de Manning [105, 103] propose tout d'abord de considérer que le coefficient de traceur peut simplement s'exprimer sous la forme :

$$f_A = \frac{f_e}{f_r + f_e} \quad (3.22)$$

où $f_r = 2\omega_A$ est la fréquence d'aller-retour de la lacune, et f_e sa fréquence d'évasion. La fréquence d'évasion correspond elle à une évation dirigée par un milieu moyen correspondant à l'alliage idéal, où la fréquence de saut moyenne est donc $\omega_A c_A + \omega_B c_B$ pour un alliage de concentration c_i et de fréquence d'échange w_i concernant l'espèce i et , et où le facteur de corrélation est celui du réseau, M_0 , affecté du coefficient de corrélation de la lacune f_v : $f_e = f_v M_0 (\omega_A c_A + \omega_B c_B)$.

L'utilisation d'une relation empirique appelée relation de Manning permet ensuite d'exprimer la matrice d'Onsager en fonction des coefficients de diffusion de traceur. Cette théorie d'une grande simplicité se montre remarquablement précise. Les simulations Monte Carlo dans les alliages binaires confirment la validité de cette théorie [23, 24], mais démontrent aussi ses limites, notamment concernant les alliages ternaires [22], ou près de la limite diluée [4]. Il faut noter que la matrice d'Onsager d'un alliage binaire comprenant 3 termes indépendants pour seulement 2 coefficients de traceur, une telle approche est incapable de reproduire la variété des comportements cinétiques.

Pour étudier ce modèle de l'alliage idéal, la théorie de la réponse linéaire propose un cadre plus formel présenté dans la suite (3.1.3.1). Lorsque des écarts aux prédictions de Manning ont été notés [24, 4], son utilisation permet d'améliorer le calcul des coefficients de traceur et la description des alliages ternaires.

Alliages non idéaux : description de l'ordre local Les alliages idéaux négligent toute interaction entre les atomes de l'alliage, ce qui simplifie considérablement le problème. Une des principales difficultés lors de la prise en compte de ces interactions est qu'elles introduisent des corrélations entre les positions des espèces chimiques, qui n'occupent plus aléatoirement les sites du réseau. Lorsque la portée des interactions est finie, elles induisent non seulement une organisation locale des espèces mais peuvent aussi conduire à l'instauration d'un ordre à longue distance. La mise en place de cet ordre à longue distance est susceptible d'induire des transitions de phase à basse température. L'ordre local quant à lui modifie l'environnement et donc la statistique des énergies d'interaction des atomes et défauts en leur position d'équilibre comme en leur position de col, affectant ainsi les fréquences de saut et

la probabilité de trouver une configuration locale donnée. Cet ordre local peut être évalué par des méthodes de type champ moyen, notamment en utilisant la CVM déjà décrite au paragraphe 2.1.2. Cette description est essentielle pour le traitement de la cinétique des alliages non idéaux, mais requiert des méthodes de calcul plus ambitieuses que le modèle de Manning.

3.1.3 Méthodes de calcul de la matrice d'Onsager

Les mécanismes atomiques de diffusion permettent de comprendre l'origine du comportement cinétique d'un alliage. Transférer cette information vers l'échelle macroscopique pour construire la matrice d'Onsager n'est cependant pas une tâche triviale. Différentes méthodes permettent d'arriver à cette fin. Moyennant quelques approximations, les méthodes analytiques présentent l'avantage de permettre de calculer rapidement la matrice d'Onsager et d'en comprendre les contraintes mais souffrent d'un champ d'applications limité à l'heure actuelle. Au contraire sa mesure par simulation Monte Carlo permet un traitement systématique et numériquement exact du problème, mais présente des difficultés pratiques importantes.

3.1.3.1 Théorie de la réponse linéaire

La théorie de la réponse linéaire propose une approche du problème via la fonction de réponse. Dans le voisinage de l'équilibre, la relation de Kubo [129] assure l'équivalence entre la fonction de réponse (réaction à une impulsion), de relaxation (lorsqu'une contrainte est enlevée) et la susceptibilité (réaction à un forçage sinusoïdal) d'un système. Il est ainsi possible de calculer la matrice d'Onsager à partir des fluctuations d'équilibre. L'équation maîtresse peut être traitée en utilisant un développement perturbatif de la solution d'équilibre. Si l'on considère un état d'équilibre perturbé par un champ extérieur d'intensité proportionnelle à un paramètre ξ , un développement de Taylor de la probabilité de trouver une configuration donnée est possible en fonction de ξ (pour plus de détails, se référer au paragraphe 6.5 de [5]). Le premier ordre de ce traitement perturbatif constitue la *réponse linéaire* du système. La probabilité de saut d'une configuration \mathbf{n} à une configuration \mathbf{m} s'écrit alors :

$$W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}) = W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m})^0 + \xi W(\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m})^1 \dots \quad (3.23)$$

et les autres grandeurs sont développées de même. La fonction de réponse linéaire peut alors être utilisée pour résoudre l'équation maîtresse, en ne gardant que les termes du premier ordre en ξ .

Comme pour un tel écart à l'équilibre les fonctions de relaxation et de réponse à cette perturbation ξ sont identiques [129], la fonction de réponse ainsi obtenue peut être utilisée pour décrire un phénomène de relaxation, dû à un gradient macroscopique de potentiel chimique par exemple.

Les termes de la matrice d'Onsager prennent alors la forme :

$$L_{AB} = L_{AB}^0 + L_{AB}^1, \quad (3.24)$$

avec :

$$L_{AB}^0 = \frac{1}{6V} \sum_{a,b} r_{ba}(A)r_{ba}(B)w_{ba}P_a, \quad (3.25)$$

$$L_{AB}^1 = \int_{t=0}^{\infty} \frac{1}{3V} \sum_{a,b,c,d} r_{dc}(A)w_{dc}G_{cb}(t)r_{ba}(B)w_{ba}P_a, \quad (3.26)$$

où V est le volume du système ; a, b, c et d sont des configurations du système ; P_a la probabilité d'équilibre de la configuration a ; w_{ba} la probabilité de transition de a à b en une unité de temps, $r_{ba}(B)$ le vecteur de déplacement total de l'espèce B pendant cette transition, et $G_{cb}(t)$ est le propagateur du système, la probabilité pour que le système initialement en configuration b soit en configuration c au bout d'un temps t .

Le calcul du propagateur représente la principale difficulté de cette approche. Il calcul peut être effectué en utilisant une hiérarchie d'équations similaires impliquant un nombre croissant de sites : 2 sites, 3 sites, etc. Une telle série d'équations est similaire à la hiérarchie BBGKY (Born, Bogolubiov, Green, Kirkwood, Yvon) de la théorie classique des fluides [5] et peut être résolue exactement à l'aide d'une relation de fermeture, comme celles étudiées par Holdsworth et Elliot [74, 144] ou celle de Moleko et Allnatt [115] pour l'alliage sans interaction. Une autre approche consiste à utiliser une approximation permettant d'exprimer les probabilités de configurations à n points à partir des probabilités à m points, où $m < n$. Une telle approximation pour $m = 1$ et $n = 2$ à été proposé dès 1937 par Vlasov dans le cadre de la théorie cinétique des plasmas. Une telle approche avec $m = 2$ et $n = 3$ a permis d'étudier des modèles concentrés prenant en compte l'ordre local [130].

De telles équations se découpent cependant naturellement dans un alliage dilué. Pour un alliage AV sans impuretés, les fonctions de Green sur réseau permettent de calculer exactement le propagateur [95, 96, 97], conduisant au terme L_{BB} dans la limite diluée, la lacune ne pouvant rencontrer aucun autre atome de soluté que celui considéré. Des méthodes telles que la méthode de la paire ou les calculs d'Allnatt et collaborateurs (voir [5]) permettent de calculer une approximation locale du propagateur [30, 137] conduisant à l'ensemble de la matrice d'Onsager.

3.1.3.2 Path Probability Method

Avant la théorie de la réponse linéaire, les premiers modèles de cinétiques pour les alliages concentrés ont été proposé par Kikuchi *et al.* [91, 89, 90]. Le concept de la Path Probability Method est d'étendre la CVM non seulement aux ordres locaux mais aux différents *chemins* menant à une configuration.

Contrairement à la théorie de la réponse linéaire, le système est considéré initialement hors équilibre et c'est la fonction de relaxation qui est calculée directement. Cet écart à l'équilibre est contrôlé par le paramètre ξ qui *n'a donc pas originellement besoin d'être infinitésimal*. Une fonction de "probabilité de chemin" $P(\mathbf{A})$ est construite, dans une philosophie semblable à la fonction de partition cinétique de Hill publiée simultanément [70]. Elle décrit les chemins que peut emprunter le système pour évoluer entre t et $t + \Delta t$. Elle correspond à une fonction de partition

des chemins entre les configurations à ces deux instants. A un chemin est associé une énergie de chemin, liée à la barrière de migration sur ce chemin, et une entropie qui peut être rapprochée de la dégénérescence des chemins énergétiquement équivalents.

Une approximation de type champ moyen est alors effectuée sur les chemins comme sur les configurations. La résolution est réalisée en considérant que les configurations initiales et finales sont définies par les variables d'occupation calculées selon la CVM. Un chemin moyen entre l'état initial et l'état final est calculé en appliquant de même la CVM aux variables de chemin, qui sont traitées à l'identique des variables d'équilibre : un ensemble réduit de chemins moyens \mathbf{A} est ainsi calculé, qui devront maximiser cette fonction de probabilité de chemin de la même manière que les variables d'amas maximisent la probabilité d'une configuration en minimisant son énergie libre. On résoud ainsi :

$$\frac{\partial P(\mathbf{A}, \xi)}{\partial \mathbf{A}} = 0. \quad (3.27)$$

Cette probabilité moyenne peut ensuite être employée pour calculer la matrice d'Onsager.

Dans la limite linéaire, la probabilité de chemin est analogue au perturbateur de la théorie de la réponse linéaire [135], donnant la probabilité de passage d'une configuration à l'autre. Une spécificité du formalisme de la PPM est d'utiliser une formulation variationnelle afin de calculer le propagateur grâce à l'équation 3.27. Ceci permet de déterminer *a priori* les approximations effectuées dans la résolution du problème et de les mettre en évidence afin de les contrôler.

Le formalisme de la PPM conduit à effectuer une approximation sur les chemins de portée équivalente à l'approximation thermodynamique de la CVM pour un souci de cohérence. Ceci a freiné le développement de la PPM, en augmentant la complexité des calculs, lorsque ces deux types d'approximations étaient découplés par les utilisateurs de la théorie linéaire. La PPM a cependant été utilisée pour traiter un certain nombre de problèmes, à commencer par le calcul de coefficients de traceur dans les alliages à tendance à la démixtion ou à l'ordre [93, 90], ou le problème de la percolation [92].

3.1.3.3 La méthode du Champ Moyen Auto-Cohérent (SCMF)

Une autre méthode pour calculer la matrice d'Onsager est la méthode du Champ Moyen Auto-Cohérent. Cette méthode a été initialement établie en 2000 par Nastar, Dobretsov et Martin [120]. A l'origine développée dans le modèle statistique de point pour le mécanisme lacunaire, elle a été par la suite étendue au mécanisme interstitiel [17, 18, 13, 14] et à l'approximation statistique de paire pour l'alliage CFC [118, 16]. Le traitement des systèmes cinétiquement fortement corrélés a aussi été abordé pour les alliages aléatoires [15]. Elle reprend comme la PPM l'idée d'un calcul de la fonction de relaxation en utilisant des approximations de CVM pour la description de l'énergie libre d'équilibre. Elle l'étend cependant au calcul d'une énergie libre hors équilibre au lieu de l'appliquer au calcul des chemins comme la CVM. L'énergie libre hors équilibre est définie en utilisant un formalisme développé par Vaks *et al.* [149].

La méthode SCMF étant détaillée au chapitre 3.2.1, ce paragraphe se limitera à en discuter la philosophie. Cette dernière se résume en quelques étapes :

- Une fonction de partition hors équilibre générale est utilisée pour décrire le système. Elle est établie en adjoignant à l'Hamiltonien usuel un *Hamiltonien effectif* décrivant l'écart à la probabilité d'équilibre. Cet Hamiltonien effectif est inconnu et doit être déterminé.
- Pour ce faire, le calcul du second moment de l'équation maîtresse est employé. Cette équation est simplifiée en employant une approximation issue de la CVM de paire.
- Dans l'hypothèse d'un système *stationnaire*, l'équation du second moment permet de déterminer les termes de l'Hamiltonien effectif lorsqu'il est restreint à des interactions de paires.
- L'Hamiltonien effectif est ensuite injecté dans l'équation du premier moment de l'équation maîtresse afin de calculer la matrice d'Onsager.

Le formalisme de l'Hamiltonien effectif permet de définir clairement un état hors équilibre. Là où la théorie de la réponse linéaire nécessite de demeurer au voisinage de l'équilibre afin de bénéficier de l'équivalence des fonctions de relaxation et des susceptibilités, une telle restriction n'est pas nécessaire dans le formalisme de la méthode SCMF. La résolution pratique des équations des moments se base cependant sur une approximation linéaire.

L'objet de la méthode SCMF est de calculer une distribution qui satisfasse à une perturbation ξ constante et uniforme pour un modèle atomique d'interaction et de transition donné. En pratique, ξ est le gradient de potentiel chimique, mais la méthode pourrait être adaptée à d'autres forces motrices.

Trois approximations spatiales sont effectuées : une première concernant la forme de l'Hamiltonien, une seconde concernant la forme de l'Hamiltonien effectif, et une troisième concernant les corrélations thermodynamiques considérées. La troncature de l'Hamiltonien est une approximation usuelle pour les interactions à courte portée telles que les interactions chimiques. L'approximation de CVM employée pour calculer les moyennes d'équilibre détermine le niveau de précision utilisé pour décrire les corrélations thermodynamiques du système. L'utilisation de l'Hamiltonien effectif permet de mettre en évidence l'indépendance de l'approximation statistique employée et la portée de l'intégration cinétique. Rien n'impose que les variables CVM aillent aussi loin que les interactions effectives tel que le formalisme de la PPM l'impose.

3.1.3.4 Simulation Monte Carlo Atomique

La matrice d'Onsager peut être calculée à partir de simulations de type Monte Carlo atomique dans un système à l'équilibre thermodynamique. Une généralisation des formules d'Einstein permet de lier les déplacements atomiques aux coefficients de la matrice [3] :

$$L_{AB} = \frac{1}{6V} \left\langle \frac{R_A R_B}{\tau} \right\rangle, \quad (3.28)$$

où τ est le temps physique d'intégration, R_A le déplacement total de l'ensemble des atomes de l'espèce A pendant le temps τ , V le volume atomique, et où $\langle \cdot \rangle$

désigne une moyenne thermodynamique. Cette équation est en fait à la source des équations 3.25 et 3.26 de la théorie de la réponse linéaire. Les simulations Monte Carlo permettent d'en faire une intégration numériquement exacte.

Celle-ci est cependant limitée par son coût en temps de calcul. Afin d'être représentative, un résultat obtenu par cette méthode doit formellement avoir exploré l'ensemble des états et des chemins possibles. Pour un système avec interactions de portée finie, les corrélations thermodynamiques ont elles aussi une portée finie dans la plupart des cas (sauf zone critique au voisinage d'une transition du second ordre). Une exploration de ces différents environnements locaux seulement est alors nécessaire. La difficulté principale apparaît lorsque les probabilités de transition entre ces configurations montrent un écart important. Ces transitions étant en compétition, un nombre de tentatives au moins égal au rapport entre la plus probable et la moins probable de ces transitions est nécessaire pour que cette dernière soit sélectionnée.

Ce rapport de fréquences apparaît ainsi comme le facteur limitant de ces simulations : la lacune peut être piégée dans un environnement donné, les fréquences de sortie étant trop faibles. Les différents états ne sont alors pas explorés, et le résultat n'est pas significatif d'une cinétique globale. De larges rapports de fréquences se produisent d'autant plus facilement que les fréquences de saut sont des exponentielles des barrières de migration. Toute différence entre les barrières est alors susceptible d'avoir un très fort impact.

3.1.3.5 Commentaires

Un parallélisme formel apparaît entre les méthodes SCMF et PPM, les grandeurs cinétiques étant exprimées dans les deux cas comme des grandeurs thermodynamiques effectives, en terme d'interactions pour la SCMF ou de corrélations effectives pour la PPM. Le lien systématiquement imposé entre portées des corrélations effectives et corrélations thermodynamiques dans la PPM et son approche variationnelle séparent la PPM de la méthode SCMF dans la pratique.

Les équations des moments de la méthode SCMF représentent une série analogue d'équations à la hiérarchie BBGKY ou à celle de la théorie de la réponse linéaire. Si une relation de fermeture a été identifiée dans le cas de l'alliage sans interactions [15], aucune n'est disponible pour l'alliage avec interactions. Une certaine équivalence apparaît ainsi entre ces deux méthodes. Cependant l'utilisation d'une approche perturbative dans la théorie de la réponse linéaire limite intrinsèquement cette dernière au voisinage de l'équilibre, tandis que le formalisme de l'Hamiltonien effectif permet *a priori* d'envisager une étude loin de l'équilibre. Sa résolution pratique implique cependant à l'heure actuelle une approximation linéaire qui limite l'écart à l'équilibre. D'autre part pour l'alliage idéal une relation reliant les interactions effectives à n points permet un calcul complet aisé de ces dernières dans la méthode SCMF sans restriction de portée. Tout en ayant déjà prouvé son équivalence avec les autres méthodes disponibles dans les domaines déjà explorés, la méthode SCMF apparaît ainsi prometteuse de possibilités plus étendues qui seront pour certaines abordées dans la suite de ce document, que ce soit au niveau de l'approximation thermodynamique ou cinétique. Enfin le formalisme de l'Hamiltonien effectif ajoute un certain esthétisme à cette méthode en permettant de décrire la cinétique sous

les traits d'interactions effectives, objets semblables à des grandeurs bien connues, sans avoir recours au corpus théorique utilisé par la théorie de la réponse linéaire et au formalisme du propagateur.

La meilleure preuve possible de la valeur des matrices d'Onsager obtenues par les différentes théories demeure la comparaison avec des calculs Monte Carlo. Une telle démarche permet de valider les résultats obtenus par la méthode SCMF en les comparant à une méthode numériquement exacte.

Réciproquement, dans les cas de piégeage, les méthodes analytiques peuvent se montrer utiles pour obtenir la matrice d'Onsager lorsque les fréquences sont trop différentes pour permettre une simulation AKMC.

3.1.4 Conclusion

La matrice d'Onsager est un objet très bien défini théoriquement et un des rares outils permettant d'approcher les propriétés hors équilibre d'un système. Des méthodes pour la calculer ont été introduites depuis de nombreuses années, mais concernant la diffusion dans les alliages métalliques, bien peu de cas ont été traités jusqu'à présent. Ceci est essentiellement dû à des difficultés pratiques plutôt que théoriques, pour le moins dans le cas du mécanisme de migration lacunaire pour un alliage sur réseau rigide. Le développement des calculs *ab initio* permet de disposer d'une masse de données qui jusqu'à présent ne peuvent que rarement être utilisées pour des calculs de matrice d'Onsager. Un outil de calcul pratique manque à l'appel pour permettre une étude systématique de ces données. Pour construire cet outil, la méthode SCMF apparaît comme la méthode la mieux adaptée : si moins de systèmes ont été étudiés avec, elle a prouvé son équivalence avec la méthode de la réponse linéaire et la PPM, et porte la promesse d'une généralisation facile à d'autres systèmes, du point de vue de la structure comme du mécanisme de diffusion, et de multiples extensions théoriques possibles.

3.2 Calcul systématique par la méthode SCMF

Il a été vu au paragraphe 3.1.2.2 que la matrice d'Onsager a été calculée analytiquement pour peu de structures cristallines et de modèles d'interactions. Les structures cristallines précédemment abordées par la méthode SCMF étaient toutes relativement simples, comme par exemple la structure FCC avec interactions entre atomes premiers voisins. Il en va de même pour les autres méthodes : la complexité des calculs analytiques nécessaires au traitement de chaque structure rend difficile leur mise en application même pour des structures relativement simples.

La complexité de ces calculs augmente avec la portée des interactions atomiques ou lorsque la symétrie de la structure diminue, mais aussi si l'on cherche à accroître la précision des calculs effectués.

Le développement d'un code produisant un calcul SCMF automatisé s'est donc imposé pour permettre un calcul systématique des matrices d'Onsager. L'utilité des calculs analytiques pour les alliages dilués ainsi que la complexité des calculs dans le cas concentré ont motivé le développement d'un code qui soit capable

d'effectuer ce calcul autant analytiquement que numériquement. A cette fin, une nouvelle formulation a été établie qui est présentée au paragraphe 3.2.1 étendant le domaine d'application de la méthode SCMF. Une standardisation du calcul des fréquences moyennes d'échange a ensuite dû être effectuée. Elle est présentée au paragraphe 3.2.2. Enfin, les performances numériques de ce code seront abordées au paragraphe 3.2.3.

3.2.1 Généralisation de la formulation de la méthode SCMF

Le formalisme SCMF est revu afin de prendre en compte les effets d'anisotropie. Une description des systèmes hors équilibre est d'abord introduite. Cette description permet de construire un jeu d'équations, les équations des moments, qui relient les flux aux propriétés moyennes de la configuration hors équilibre. Enfin, une résolution formelle est introduite.

3.2.1.1 Formalisme hors équilibre

Afin de simplifier les notations, dans la suite de notre propos la fonction associant à une observable A sa valeur dans une configuration \mathbf{n} du système sera noté $A(\mathbf{n}) = \hat{A}$. Ainsi l'énergie de notre système obtenue grâce à l'Hamiltonien \mathbb{H} décrivant les interactions du système sera écrite $E = \hat{\mathbb{H}}$. Considérons la probabilité d'équilibre \hat{P}_0 de trouver un système dans une configuration \mathbf{n} . Cette probabilité d'équilibre suit la distribution de Boltzmann :

$$\hat{P}_0 = \exp \left[\beta \left(\Omega_0 + \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \sum_i n_i^{\alpha} - \hat{\mathbb{H}} \right) \right] \quad (3.29)$$

où μ_{α} est le potentiel chimique de l'espèce α , et $\exp[\beta(\Omega_0)]$ est la constante de normalisation associée au grand potentiel Ω_0 . Toute fonction des variables d'occupation peut être écrite sous la forme d'un développement en amas. Sans perte aucune de généralité, nous choisissons donc d'écrire l'Hamiltonien sous la forme d'un développement en amas :

$$\hat{\mathbb{H}}(t) = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta, i \neq j} V_{i,j}^{(2), \alpha, \beta}(t) n_i^{\alpha} n_j^{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, i \neq j \neq k} V_{i,j,k}^{(3), \alpha, \beta, \gamma}(t) n_i^{\alpha} n_j^{\beta} n_k^{\gamma} + \dots \quad (3.30)$$

Les termes d'ordre 1 sont omis dans le présent développement afin d'éviter une redondance avec les potentiels chimiques. Physiquement, l'Hamiltonien définit la distribution de probabilité des états du système. On peut cependant inverser la perspective en disant qu'à chaque distribution de probabilité on peut associer un Hamiltonien de la forme 3.30 tel que l'équation 3.29 soit vérifiée. Or, nous nous intéressons à la probabilité hors équilibre $\hat{P}(t, \mathbf{n}_0)$ de trouver notre système dans la configuration \mathbf{n} au temps t en étant parti d'une configuration \mathbf{n}_0 au temps $t = 0$. Cette probabilité peut s'écrire de même :

$$\hat{P}(t, \mathbf{n}_0) = \exp \left[\beta \left(\Omega(t) + \sum_i \sum_{\alpha} \mu_i^{\alpha}(t) n_i^{\alpha} - \hat{\mathbb{H}}^{n.e.}(t) \right) \right], \quad (3.31)$$

où les dépendances aux conditions initiales ont été omises comme elles le seront par la suite. En définissant le potentiel chimique d'excès au site i pour un atome α : $\delta\mu_i^{\alpha}$ et un Hamiltonien effectif $h = \mathbb{H}^{n.e.} - \mathbb{H}$, cette équation peut être factorisée en utilisant la distribution d'équilibre :

$$\hat{P}(t) = \hat{P}_0 \exp \left[\beta \left(\delta\Omega(t) + \sum_i \sum_{\alpha} \delta\mu_i^{\alpha} n_i^{\alpha} - \hat{h}(t) \right) \right], \quad (3.32)$$

où \hat{P}_0 est la probabilité d'équilibre et $\delta\Omega$ est la constante de normalisation de la partie hors équilibre. L'Hamiltonien effectif peut à son tour être développé en amas sous la forme :

$$\hat{h}(t) = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta, i \neq j} \nu_{i,j}^{(2), \alpha, \beta}(t) n_i^{\alpha} n_j^{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, i \neq j \neq k} \nu_{i,j,k}^{(3), \alpha, \beta, \gamma}(t) n_i^{\alpha} n_j^{\beta} n_k^{\gamma} + \dots \quad (3.33)$$

Les interactions effectives à N corps : $\nu_{i,j,\dots}^{(N), \alpha, \beta, \dots}(t)$ ne sont pas des interactions au sens thermodynamique du terme, mais des outils pour décrire la situation hors équilibre du système. Leur dépendance en fonction du temps traduit leur nature de mémoire du système : elles décrivent la dynamique du système. La probabilité hors équilibre permet de définir l'Hamiltonien effectif. La connaissance des interactions effectives ainsi que des potentiels chimiques d'excès est équivalente à la résolution de l'équation maîtresse. Ce travail de reformulation permet cependant de bénéficier d'une autre vision du problème, susceptible d'aider à définir les approximations pertinentes afin d'obtenir une solution approchée. Le système étant régi par des échanges à courte portée pour passer d'une configuration à une autre, une approximation locale de l'Hamiltonien effectif peut être envisagée, qui devrait permettre de saisir la physique du problème². De plus, le mécanisme lacunaire agissant en un point en effectuant un échange binaire, une approximation de paire de cet Hamiltonien effectif devrait être susceptible de reproduire la cinétique d'un tel système. A l'inverse, dans le cas d'un phénomène de percolation, où une lacune peut traverser toute une chaîne d'atomes de soluté à grande vitesse, des approximations cinétiques comprenant des amas plus étendus apparaissent nécessaire pour connaître l'histoire du système sur une plus grande étendue. Ce problème a été abordé par le passé [15]. Nous nous restreindrons donc dans la suite de notre propos aux interactions effectives de paire uniquement, bien que les interactions d'amas plus étendus puissent être traitées de manière similaire. En conséquence l'exposant (n) des interactions effectives sera omis.

2. A l'exception notable des problèmes de percolation.

3.2.1.2 Equation des moments

Pour toute observable \hat{A} , une moyenne $\langle \hat{A} \rangle$ sur la distribution d'équilibre peut être définie :

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\{\mathbf{n}\}} \hat{A} \hat{P}_0 \quad (3.34)$$

De la même manière, la moyenne sur la distribution hors équilibre issue d'une condition initiale donnée \mathbf{n}_0 peut être définie à tout instant t :

$$\langle \hat{A} \rangle^{n.e.} = \sum_{\{\mathbf{n}\}} \hat{A} \hat{P}(t, \mathbf{n}_0) \quad (3.35)$$

Les moyennes des occupations d'amas $\langle n_i^\alpha \rangle^{n.e.}$, $\langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle^{n.e.}$, ..., seront ainsi appelées par la suite *moyenne à un, deux... points*.

Les variations temporelles de ces moyennes à n points sont données par les moments de l'équation maîtresse 3.19 : en la multipliant par n variables d'occupations et en sommant sur toutes les configurations on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{d \langle n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \dots \rangle^{n.e.}}{dt} = & \sum_{s \neq i \neq j \neq k \dots} \langle n_j^\beta n_k^\gamma \dots [n_s^\alpha n_i^v \hat{w}_{si}^{\alpha v} - n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha v}] \rangle^{n.e.} \\ & + \sum_{s \neq i \neq j \neq k \dots} \langle n_i^\alpha n_k^\gamma \dots [n_s^\beta n_j^v \hat{w}_{sj}^{\beta v} - n_j^\beta n_s^v \hat{w}_{js}^{\beta v}] \rangle^{n.e.} \dots \end{aligned} \quad (3.36)$$

L'équation du premier moment procure une expression implicite des flux en fonction des interactions effectives. En effet la variation d'une espèce conservative s'écrit :

$$\frac{d \langle n_i^\alpha \rangle^{n.e.}}{dt} = - \sum_{s \neq i} J_{i \rightarrow s}^\alpha \quad (3.37)$$

où $J_{i \rightarrow s}^\alpha$ est le flux d'atomes de type α depuis le site i vers le site s , tandis que le premier moment de l'équation maîtresse s'écrit :

$$\frac{d \langle n_i^\alpha \rangle^{n.e.}}{dt} = \sum_{s \neq i} \langle [n_s^\alpha n_i^v \hat{w}_{si}^{\alpha v} - n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha v}] \rangle^{n.e.} \quad (3.38)$$

En assimilant les deux équations dernières on obtient une expression des flux. L'Hamiltonien effectif est nul à l'équilibre ; il est induit par l'écart à l'équilibre, qui est décrit par les forces motrices. En conséquence $\hat{h}(t) = O(\{\delta\mu_i\})$. En appliquant l'hypothèse du bilan détaillé et en considérant une perturbation du premier ordre de l'état d'équilibre par le potentiel chimique d'excès on obtient :

$$J_{i \rightarrow s}^\alpha = -\beta \left[\langle n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha v} ((\delta\mu_s^\alpha - \delta\mu_i^\alpha) - (\hat{h}_s^\alpha - \hat{h}_i^\alpha)) \rangle \right], \quad (3.39)$$

où \hat{h}_s^α est la dérivée de l'Hamiltonien effectif par rapport à la variable d'occupation n_s^α . Les équations des moments suivants peuvent ensuite être utilisées afin de calculer les interactions effectives. Ainsi dans le cas d'un Hamiltonien effectif tronqué aux interactions de paire, l'équation du second moment procure une relation entre le potentiel chimique d'excès et les interactions effectives. Cette équation peut être écrite pour toute paire de site (i, j) et toute paire d'espèce (α, β) et toujours dans l'approximation linéaire comme suit :

$$\begin{aligned} & \frac{d \langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle^{n.e.}}{dt} = \\ & \beta \sum_{s \neq i \neq j} \langle n_j^\beta \left[n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} ((\delta\mu_s^\alpha - \delta\mu_i^\alpha) - (\hat{h}_s^\alpha - \hat{h}_i^\alpha)) \right] \rangle \\ & + \beta \sum_{s \neq i \neq j} \langle n_i^\alpha \left[n_j^\beta n_s^v \hat{w}_{js}^{\beta\nu} ((\delta\mu_s^\beta - \delta\mu_j^\beta) - (\hat{h}_s^\beta - \hat{h}_j^\beta)) \right] \rangle . \end{aligned} \quad (3.40)$$

En développant l'Hamiltonien effectif $\hat{h}_j^\alpha = \sum_{s \neq j, \gamma} \nu_{s,j}^{\alpha\gamma} n_s^\gamma$, dans le cas stationnaire cette équation s'écrit :

$$\begin{aligned} 0 = & \beta \sum_{s \neq i \neq j} \langle n_j^\beta n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} (\delta\mu_s^\alpha - \delta\mu_i^\alpha) \rangle \\ & + \left(\sum_{k \neq i, \gamma} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \nu_{ik}^{\alpha\gamma} \rangle - \sum_{k \neq s, \gamma} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \nu_{sk}^{\alpha\gamma} \rangle \right) \\ & + \beta \sum_{s \neq i \neq j} \langle n_i^\alpha n_j^\beta n_s^v \hat{w}_{js}^{\beta\nu} (\delta\mu_s^\beta - \delta\mu_j^\beta) \rangle \\ & + \left(\sum_{k \neq j, \gamma} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{js}^{\beta\nu} \nu_{jk}^{\beta\gamma} \rangle - \sum_{k \neq s, \gamma} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^v \hat{w}_{js}^{\beta\nu} \nu_{sk}^{\beta\gamma} \rangle \right) . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Cette dernière équation décrit précisément la réponse globale du système à une perturbation linéaire dans le cas stationnaire : les interactions effectives, qui décrivent comment la distribution s'écarte de la distribution d'équilibre, y sont reliées à la grandeur mesurant l'écart à la distribution d'équilibre, le potentiel chimique d'excès.

3.2.1.3 Résolution formelle pour un système anisotrope

Nous allons maintenant nous employer à résoudre le système issu des équations de type 3.41 dans le cas d'un gradient uniforme de potentiel chimique $\vec{\nabla}\mu_\alpha$. Dans un tel cas, le système d'équations obtenu en calculant les moments pour toutes les espèces chimiques en tout point est fortement redondant. Le problème est hautement symétrique, et de nombreuses liaisons partagent donc les mêmes propriétés. Il n'est nécessaire de définir les interactions énergétiques de paire que pour les classes de symétrie de la structure cristalline, la structure de groupe du cristal s'assurant

que ces grandeurs soient transférées en tout point. De la même manière, il n'est nécessaire de définir les interactions effectives que pour les classes de symétrie de la structure cristalline affectées par le gradient de potentiel chimique. Ce dernier étant invariant par rotation autour de son axe mais antisymétrique par rapport à son plan normal, les interactions effectives entre deux sites sont à leur tour antisymétriques :

$$\nu_{i,j}^{\alpha\beta} = -\nu_{j,i}^{\beta\alpha}. \quad (3.42)$$

De cette antisymétrie résulte notamment :

$$\nu_{i,j}^{\alpha\alpha} = 0. \quad (3.43)$$

Si $\vec{e}_{kl} \bullet \vec{u} = 0$, où \vec{u} est le vecteur unitaire orienté du gradient de potentiel chimique $\vec{\nabla}\mu_\alpha$, on obtient également :

$$\nu_{k,l}^{\alpha\beta} = 0. \quad (3.44)$$

On peut alors regrouper les paires i, j de sites par classes de symétrie afin de ne traiter que le nombre minimum de variables. Soit \vec{e}_{ij} le vecteur reliant les sites i et j , on peut ainsi définir l'ensemble $\{\dagger_k(\vec{u})\}$ de ces classes de symétries pour lesquelles la projection $\vec{e}_{ij} \bullet \vec{u} \neq 0$ et ne considérer qu'un seul élément représentatif de chacune de ces classes.

A titre d'exemple, dans le cas d'une structure cristalline sans motif telle que le FCC, une classe de symétrie est définie par la distance entre les sites i et j et la projection du vecteur $||\vec{e}_{ij} \bullet \vec{u}||$ sur l'axe du gradient de potentiel chimique. Ainsi les 12 sites j premiers voisins d'un site i sont divisés en 8 sites de projection $a/\sqrt{2}$ et 4 de projection nulle, formant une unique classe de symétrie pertinente.

Une résolution exacte des équations implique d'utiliser toutes les classes de symétrie apparaissant dans le cristal, dont le nombre est infini. On peut cependant s'attendre à une décroissance rapide de ces interactions effectives avec la distance entre les sites, et exploiter une telle propriété en tronquant le système d'équations aux interactions effectives les plus courtes. Une troncature aux interactions effectives entre un site et ses sites premiers voisins correspond ainsi à l'approximation usuelle de première coquille employée aussi dans d'autres méthodes [5]. Dans l'approximation de seconde coquille les sites premiers voisins des premiers voisins sont considérés, menant à un total de 5 classes de symétries utiles. Prendre en compte les interactions entre paires de sites allant jusqu'aux troisièmes voisins des troisièmes voisins correspond alors à considérer 21 classes de symétrie dans un alliage FCC.

Afin d'alléger les notations, la dépendance en \vec{u} est ignorée dans l'écriture des classes pour la suite de la discussion. Ceci permet d'utiliser une forme vectorielle condensée de l'ensemble des équations du second moment, en définissant les formes vectorielles suivantes :

$$\bar{b}(\vec{u}) = \begin{pmatrix} b_{AB}^{\dagger 1} \\ b_{AC}^{\dagger 1} \\ \vdots \\ b_{AB}^{\dagger 2} \\ \vdots \end{pmatrix}, \bar{v}(\vec{u}) = \begin{pmatrix} \nu_{AB}^{\dagger 1} \\ \nu_{AC}^{\dagger 1} \\ \vdots \\ \nu_{AB}^{\dagger 2} \\ \vdots \end{pmatrix}, etc. \quad (3.45)$$

pour lesquelles on introduit \vec{e}_{is} le vecteur reliant les sites i et s et :

$$b_{\alpha\beta}^{\ddagger_1} = \vec{M}_{\alpha\beta}^{\ddagger_1} \bullet \vec{u}, \quad (3.46)$$

où :

$$\vec{M}_{\alpha\beta}^{\ddagger_1} = \sum_{s \neq i \neq j} \langle \gamma_{ij}^{\ddagger_1} n_j^\beta n_i^\alpha n_s^\nu w_{is}^{\alpha\nu} \rangle \vec{e}_{is}. \quad (3.47)$$

Enfin on définit :

$$\begin{aligned} \bar{T}_{\alpha\beta\ddagger_1, \eta\zeta\ddagger_2} &= \delta_{\alpha,\eta} \sum_{s \neq i \neq j, \gamma} \\ &+ \left(\sum_{k \neq i,} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^\nu \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \gamma_{ik}^{\ddagger_2} \rangle - \sum_{k \neq s,} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^\nu \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \gamma_{sk}^{\ddagger_2} \rangle \right) \\ &- \delta_{\beta,\zeta} \sum_{s \neq i \neq j, \gamma} \\ &\left(\sum_{k \neq j,} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^\nu \hat{w}_{js}^{\beta\nu} \gamma_{jk}^{\ddagger_2} \rangle - \sum_{k \neq s,} \langle n_k^\gamma n_j^\beta n_i^\alpha n_s^\nu \hat{w}_{js}^{\beta\nu} \gamma_{sk}^{\ddagger_2} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.48)$$

où i, j sont deux sites reliés par un lien de classe \ddagger_1 et $\gamma_{ps}^{\ddagger_q}$ est la matrice de connectivité de la classe \ddagger_q : $\gamma_{ps}^{\ddagger_q} = 1$ si le lien entre les sites p et s est de la classe de symétrie \ddagger_q , $\gamma_{ps}^{\ddagger_q} = 0$ sinon et où $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. Tout ceci permet de réécrire les équations 3.48 de la façon suivante :

$$0 = -\bar{b}(\vec{u}) + \bar{T}(\vec{u})\bar{\nu}(\vec{u}_\alpha). \quad (3.49)$$

Cette équation peut être aisément utilisée pour calculer les interactions effectives de paires en inversant la matrice \bar{T} . Ces dernières apparaissent alors proportionnelles au gradient de potentiel chimique. L'équation du premier moment 3.39 peut elle aussi être écrite sous une forme similaire :

$$J_{i \rightarrow s}^{\alpha, \ddagger_1} = -\beta l_\alpha^{(0)\ddagger_1} \vec{e}_{is} \bullet \vec{\nabla} \mu^\alpha - 2\beta \sum_{\ddagger_2} \Lambda_{\alpha\gamma}^{\ddagger_1, \ddagger_2} \nu_{\alpha\gamma}^{\ddagger_2} \quad (3.50)$$

où \vec{e}_{is} est le vecteur reliant les sites i et s . Pour cela on définit la partie hors corrélation de la matrice d'Onsager :

$$l_\alpha^{(0)\ddagger_1} = \langle \gamma_{is}^{\ddagger_1} n_i^\alpha n_s^\nu w_{is}^{\alpha\nu} \rangle, \quad (3.51)$$

et la sensibilité aux interactions effectives :

$$\Lambda_{\alpha,\gamma}^{\ddagger_1, \ddagger_2} = \langle \gamma_{is}^{\ddagger_1} \sum_k \gamma_{ik}^{\ddagger_2} n_i^\alpha n_s^\nu n_k^\gamma w_{is}^{\alpha\nu} \rangle. \quad (3.52)$$

En utilisant l'équation du 1er moment (3.39) et l'équation des flux de la thermodynamique des processus irréversibles (3.14), on peut en déduire la matrice d'Onsager par identification. En sommant ces équations sur toutes les paires (i, s) traversant une surface normale à la direction de diffusion \vec{e}_{diff} , le flux total induit par un gradient de potentiel chimique donné est obtenu, et l'on peut écrire :

$$\begin{aligned}
L_{\alpha\beta}^{\vec{e}_{diff},vecu} &= \frac{1}{\Sigma} \sum_{(is) \in \vec{\Sigma}} \left(\delta_{(\alpha\beta)} l_{\alpha}^{(0)\ddagger(is)} \vec{e}_{is} \bullet \vec{u}_{\alpha} \right. \\
&\quad \left. - 2 \sum_{\ddagger_2} \Lambda_{\alpha\gamma}^{\ddagger(is),\ddagger_2} (\bar{T}^{-1} \vec{M})_{\gamma\beta}^{\ddagger_2} \right) \frac{\vec{e}_{is}}{\|\vec{e}_{is}\|} \bullet \vec{\Sigma}
\end{aligned} \tag{3.53}$$

où $\ddagger(is)$ est la classe de symétrie du lien entre les sites i et s , et $\vec{\Sigma} = \Sigma \vec{e}_{diff}$ est une surface d'aire Σ normale à \vec{e}_{diff} et plus étendue que la section droite de la maille.

3.2.1.4 Commentaires

La méthode SCMF présentée ici est formellement identique à celle qui a été établie précédemment [118]. Cependant, la formulation en termes de classes de symétrie donne une autre vision de l'origine des propriétés des interactions effectives et clarifie la procédure de résolution. Cette étape permet de considérer une procédure numérique de résolution qui ne dépende pas de la structure cristalline. D'autre part, le traitement rigoureux des dépendances vectorielles effectuées dans la résolution permet son application aux problèmes anisotropes. Cette anisotropie peut s'exprimer à plusieurs niveaux. On peut envisager une anisotropie purement cinétique : sous l'effet d'un champ externe, les fréquences de saut peuvent présenter une anisotropie sans que la structure n'en soit affectée. Un champ magnétique est un exemple formel d'un champ pouvant, en affectant la migration d'espèces chargées, produire une telle anisotropie en laissant la structure strictement inchangée. Une contrainte appliquée à une structure rigide peut aussi affecter les fréquences de manière anisotrope tout en modifiant quasi-insensiblement la structure. Dans un tel cas, la diffusion demeure colinéaire au gradient de potentiel chimique, mais des matrices d'Onsager différentes sont à prévoir pour chaque direction \vec{u} . L'anisotropie peut avoir aussi une origine structurale, comme dans le cas d'un réseau de Bravais tétragonal. Dans un tel cas aussi, la diffusion demeure colinéaire au gradient de potentiel chimique, tandis que la matrice d'Onsager dépend de la direction \vec{u} . Une telle situation est illustrée figure 3.2, et sera considérée dans la section 3.4.2.1.

Cependant, dans le cas de certains réseaux de Bravais, tel le réseau monoclinique ou le réseau triclinique, un gradient de potentiel chimique dans une direction peut entraîner un phénomène de diffusion dans une direction normale. La structure cristalline se comporte alors comme une roue à rochet, tel qu'illustré sur la figure 3.2.1.4 : la diffusion dans la direction normale au gradient de potentiel chimique est alors biaisée par la structure cristalline orientée par le gradient de potentiel chimique. De telles structures sont rares dans les métaux à l'équilibre. Le soufre élémentaire ou la zirconie adoptent une structure monoclinique et sont donc susceptibles de permettre l'observation d'un tel phénomène. De telles structures sont aussi rencontrées lorsqu'une maille cubique est soumise à un cisaillement.

Un tel effet peut être rapproché des termes de corrélation de la matrice d'Onsager : ils expriment un effet de corrélation croisée, où une force motrice entraîne un flux grâce à des termes non diagonaux de la matrice d'Onsager. Il peut aussi être

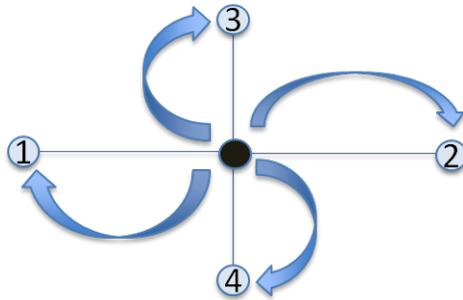


FIGURE 3.2 – Diffusion anisotrope due à une anisotropie des fréquences de saut, en deux dimensions. Les traits pleins désignent les liaisons entre atomes premiers voisins. La probabilité de saut en direction du site 1 ou 2 est favorisée par rapport aux sites 3 ou 4. En conséquence, les termes horizontaux de la matrice d’Onsager seront plus importants que les verticaux.

comparé aux contraintes normales développées par les fluides non newtoniens lors de leur cisaillement. Dans un tel cas, la force motrice est un gradient de vitesse. Dans le cas usuel d’un fluide newtonien, elle entraîne un flux d’énergie parallèle au gradient : il s’agit là de l’effet usuel de la viscosité du fluide. En plus de cela, certains fluides non newtoniens peuvent présenter des “contraintes normales”, car normales au gradient de vitesse. Elles peuvent s’illustrer par le phénomène de “rod climbing” : une tige verticale à demi immergée dans un fluide newtonien va voir le niveau du fluide descendre dans son voisinage à cause de la force centrifuge, tandis que dans tel fluide non newtonien, elle pourra voir le fluide monter autour d’elle : la rotation provoque un gradient de vitesse radial dans le fluide, qui crée une contrainte normale, i.e. verticale, poussant le fluide vers le haut et le faisant ainsi escalader la tige [29, 31]. Dans ce cas aussi cet effet non trivial est dû à la structure microscopique du matériaux, les molécules du polymère composant le fluide non newtonien aillant une forme de pelote sphérique au repos et cherchant à la conserver malgré le cisaillement.

Malgré des apparences pouvant être trompeuses, un tel effet ne contredit en rien la seconde loi de la thermodynamique : dans un cristal parfait, infini dans toutes les directions, un tel effet ne réduit ni n’augmente l’entropie du système : le barycentre des atomes de soluté est juste translaté, sans que la dispersion dans la direction normale ne soit affectée.

Ces deux effets, de diffusion anisotrope et de diffusion normale, sont bien sûr susceptibles de se combiner, et la matrice d’Onsager dépend alors des deux orientations, de la direction de diffusion et de celle du gradient de potentiel chimique.

3.2.2 Description des fréquences de saut

Afin de pouvoir calculer la matrice d’Onsager de tout système, un traitement systématique des fréquences d’échange est nécessaire. A cette fin, une nomenclature

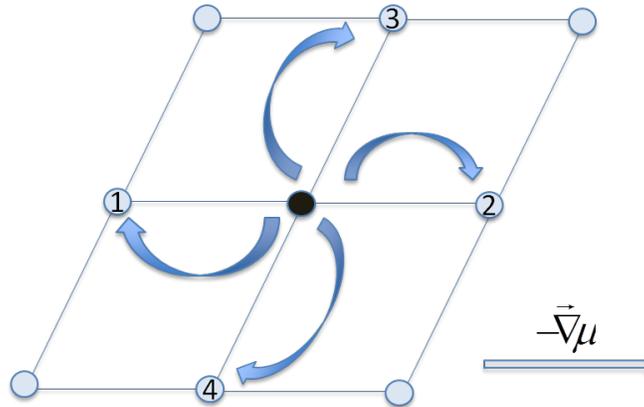


FIGURE 3.3 – Diffusion biaisée par une structure anisotrope en deux dimensions : effet de roue à rochet. Les traits pleins désignent les liaisons premiers voisins. La probabilité de saut en direction du site 2 est favorisée par rapport au site 1 à cause du gradient de potentiel chimique. De même, un saut en direction du site 3 est plus probable qu'en direction du site 4. En conséquence, un flux d'atomes est produit dans la direction normale au gradient de potentiel chimique.

des fréquences de saut indépendante de la structure cristalline considérée a été développée, qui est décrite ici. Le calcul de la moyenne thermodynamique de ces fréquences requiert un certain nombre d'approximations dans le cas de l'alliage concentré. Ces approximations sont donc présentées dans le paragraphe 3.2.2.2.

3.2.2.1 Nomenclature des fréquences

Alliages dilués Dans le cas d'un alliage binaire dilué, une nomenclature systématique des fréquences de saut par mécanisme lacunaire peut facilement être établie. En effet, la nature d'un saut est définie par l'environnement local de la lacune et de l'atome cible s'échangeant avec elle. Or cet environnement ne compte qu'un nombre très réduit de configurations dans la limite de l'alliage infiniment dilué, un seul atome de soluté au maximum pouvant être présent.

Le saut d'un atome de la matrice peut ainsi être nommé en identifiant les trois segments reliant les sites de la lacune, de l'atome ciblé par l'échange et du soluté éventuellement présent dans le voisinage. Ces trois segments peuvent être identifiés en termes de classe de symétrie du cristal *en l'absence de gradient de potentiel chimique*. En effet, dans les calculs du premier ordre qui nous intéressent, les fréquences de saut recherchées interviennent dans des moyennes d'équilibre uniquement. Comme illustré en figure 3.4, une notation à 1 + 3 indices $d + \{a, b, c\}$ est adoptée, où :

- a désigne le segment entre atome cible et lacune,
- b désigne le segment entre atome cible et atome de soluté le plus proche,
- c désigne le segment entre lacune et atome de soluté le plus proche.

L'indice d supplémentaire est requis pour identifier la nature de l'atome se déplaçant. Il est possible de donner à cet indice la valeur du type de saut dans la nomenclature à 5 sauts du modèle de Le Claire, ce qui procure un guide pratique pour identifier le type de saut considéré, et procure un élément de contrôle sur la cohérence des autres indices. La fréquence de saut d'un système passant d'une configuration \mathbf{n} à une configuration \mathbf{m} peut alors s'écrire :

$$w_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} = w_{abc}^d. \quad (3.54)$$

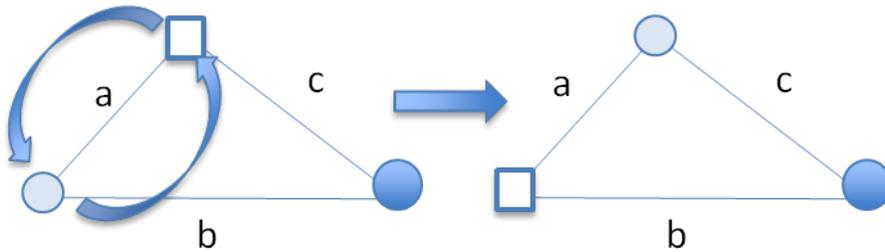


FIGURE 3.4 – Nomenclature à $(1 + 3)$ indices des sauts par mécanisme lacunaire dans l'alliage dilué : $w_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} = w_{abc}^d$, où les indices $\{a, b, c\}$ sont représentés sur le présent schéma, sur la configuration n à gauche, et sur la configuration m à droite.

Au-delà de la distance d'interaction, la valeur des indices b et c n'est plus pertinente et peut être remplacée par ∞ ou simplement omise. A titre d'exemple les 5 fréquences du modèle de Lidiard pour l'alliage FCC s'écrivent :

$$\begin{aligned} w_0 &= w_1^0, & w_1 &= w_{111}^1, & w_2 &= w_1^2, \\ w_3 &= w_{1\infty 1}^3, & w_4 &= w_{11\infty}^4. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Une nomenclature équivalente peut être établie dans le cas d'un mécanisme interstitiel, bien qu'un indice supplémentaire soit alors nécessaire pour indiquer l'orientation et le sens de l'interstitiel dissocié (dumbbell) par rapport au triangle des sites interstitiel-cible-soluté.

Alliages concentrés Dans un alliage concentré, le nombre de fréquences en jeu est beaucoup plus important. Noter individuellement chacune des fréquences implique l'utilisation d'une notation explicite très lourde : pour une distance de saut donnée, un indice décrivant l'occupation de chacun des sites dans la zone d'interaction de l'atome initial comme de la lacune est requis. Pour un alliage sur structure FCC, où seuls sont autorisés les sauts vers les sites premiers voisins et avec interaction entre sites premiers voisins, $1 + \{18\}$ indices sont ainsi requis.

Cependant, la méthode SCMF se base sur des calculs de moyennes à n -points de ces fréquences, où n est conditionné par l'amas maximal pris en compte dans les interactions effectives. Pour des interactions effectives de paire, $n = 4$ au maximum

(cf. Eq. 3.40), et une nomenclature implicite peut être également mise en place, à l'image de celle employée pour l'alliage dilué.

Lorsque $n = 3$, la situation est en fait identique au cas dilué : un triangle de trois sites est identifié, dont les occupations sont connues : un par la lacune, un par l'atome cible et le dernier par un atome témoin. Les occupations des sites environnants demeurent elles indéterminées : elles sont moyennées sur toutes les configurations. Une nomenclature à $(2 + 3)$ indices peut donc être adoptée, où les deux premiers indices désignent les natures des espèces sur les sites cible et témoin, tandis que les trois derniers correspondent à la nomenclature des sites à l'identique du cas dilué :

$$\langle n_i^\alpha n_j^\beta n_s^\nu w_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} \rangle = \tilde{w}_{abc}^{\alpha\beta}. \quad (3.56)$$

Lorsque $n = 4$, les positions de 4 sites les uns par rapport aux autres doivent être indiquées, ainsi que les occupations de 3 de ces sites (le quatrième étant bien sûr occupé par la lacune). Ceci implique naturellement l'utilisation d'une nomenclature à $3 + 6$ indices, 3 pour les occupations et 6 pour les distances, tel qu'illustré sur la figure 3.5 :

$$\langle n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma n_s^\nu w_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} \rangle = \tilde{w}_{abc'b'd}^{\alpha\beta\gamma}. \quad (3.57)$$

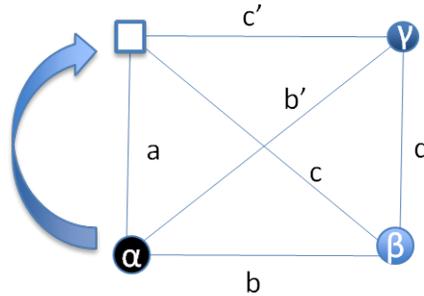


FIGURE 3.5 – nomenclature à $3 + 6$ indices des sauts moyens par mécanisme lacunaire dans l'alliage concentré : $\langle n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma n_s^\nu w_{\mathbf{n} \rightarrow \mathbf{m}} \rangle = \tilde{w}_{abc'b'd}^{\alpha\beta\gamma}$, où les indices $\{a, b, c, b', c', d\}$ sont représentés sur le présent schéma.

Cette nomenclature est exacte pour les moyennes à 4 points, et peut être étendue sans difficulté formelle à des amas plus gros. Il est cependant évident que l'inflation du nombre d'indices rend un tel choix peu judicieux dès $n = 5$ où 24 indices seraient nécessaires. Ces amas de grandes tailles peuvent être nécessaires pour décrire les systèmes percolants. Le retour à une notation explicite deviendrait alors pertinent. Ceci n'est cependant pas l'objet de ce travail, et la notation implicite sera donc adoptée.³

3. Contrairement à la notation employée dans la limite diluée, le facteur thermodynamique est intégré dans la notation d'alliage concentré \tilde{w} , tandis qu'elle ne l'est pas dans la notation d'alliage dilué. Ainsi par exemple dans un alliage A-B dilué en B $\tilde{w}_{abc}^{BA} = w_{abc}^2 y_a$, où y_a est la probabilité

3.2.2.2 Approximation statistique

Dans un alliage concentré, et contrairement aux alliages dilués, l'établissement des moyennes thermodynamiques n'est pas direct. Les corrélations thermodynamiques dues aux interactions atomiques rendent difficile le calcul des moyennes à n -points. La méthode de la variation d'amas (Cluster Variation Method ou CVM [91]), déjà évoquée en section 2.1.2, propose une série d'approximation afin de résoudre de tels problèmes. Pour cela, elle procède à une intégration thermodynamique exacte pour les amas en dessous d'un amas maximal, et utilise une approximation de champ moyen pour représenter les effets de l'environnement au-delà.

Une telle approximation des propriétés thermodynamiques d'équilibre est bien sûr utilisée dans la méthode de la PPM. Cette méthode est donc aussi naturellement employée dans le cadre de l'application de la méthode SCMF aux alliages concentrés.

La complexité des calculs CVM augmente très rapidement avec la taille des amas considérés. L'étendue des amas à 4 points considérés dans la méthode SCMF impliquerait d'aller au-delà des calculs usuels de CVM pour les intégrer à un même amas maximal. L'approximation de Bragg Williams correspond à une telle approche dans l'approximation statistique de point. On obtient alors :

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{n}_i^\alpha \rangle &= c_i^\alpha, \\ \langle \mathbf{n}_i^\alpha \mathbf{n}_j^\beta \rangle &\approx c_i^\alpha c_j^\beta, \\ \langle \mathbf{n}_i^\alpha \mathbf{n}_j^\beta \mathbf{n}_k^\gamma \mathbf{n}_l^\epsilon \rangle &\approx c_i^\alpha c_j^\beta c_k^\gamma c_l^\epsilon;\end{aligned}\tag{3.58}$$

Une approximation statistique de CVM de paire, plus précise, a cependant été préférée. Dans une telle approximation, la matrice densité est factorisée selon les paires de sites et les occupations moyennes à 1, 2 ou 4 points s'expriment alors :

$$\begin{aligned}\langle n_i^\alpha \rangle &= c_i^\alpha, \\ \langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle &= y_{ij}^{\alpha\beta}, \\ \langle \mathbf{n}_i^\alpha \mathbf{n}_j^\beta \mathbf{n}_k^\gamma \mathbf{n}_l^\epsilon \rangle &\approx \frac{y_{ij}^{\alpha\beta} y_{jk}^{\beta\gamma} y_{kl}^{\gamma\epsilon} y_{il}^{\alpha\epsilon} y_{jl}^{\beta\epsilon} y_{ik}^{\alpha\gamma}}{c_i^\alpha c_j^\beta c_k^\gamma c_l^\epsilon};\end{aligned}\tag{3.59}$$

L'hypothèse de découplage de Kirkwood utilisée par Qin *et al* [130] est équivalente à cette approximation. Pour un réseau de Bethe, l'expression ainsi obtenue est exacte, mais ne devient qu'approchée lorsque des boucles de corrélations se produisent. Plus de détails à ce sujet peuvent être trouvés au paragraphe 2.1.2 ou dans l'ouvrage de F. Ducastelle [54].

Ces deux niveaux d'approximation seront considérés dans la suite. Ainsi à titre d'exemple, pour un alliage AB sur réseau FCC avec interactions d'équilibre et en position de col au premier voisin seulement, 4 sites se trouvent en position de voisin des deux sites de la lacune et de la cible, et 7 sont voisins uniquement de l'un des deux. Soit un site k se trouvant en position de premier voisin des deux, la forme

de trouver un atome B et une lacune reliés par une liaison a . La grandeur y_a peut ensuite être exprimée en fonction des fréquences dans la limite diluée à la faveur du bilan détaillé.

suivante est adoptée pour le calcul d'une moyenne à 3 points d'une probabilité de saut dans l'approximation de paire :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{n}_i^A \mathbf{n}_j^B \mathbf{n}_k^v \hat{w}_{ik}^{A\nu} \rangle &= \frac{y^{AB} y^{A\nu} y^{B\nu}}{c^A c^B c^\nu} e^{(-\beta(V^{(s)AB} - V^{AB}) \frac{y^{AB}}{c^A c^B})} e^{(-\beta(V^{(s)B\nu} - V^{B\nu}) \frac{y^{B\nu}}{c^B c^\nu})} \\ &\quad \prod_{\gamma} \left(e^{(-\beta(V^{(s)A\gamma} - V^{A\gamma}) \frac{y^{A\gamma}}{c^A})} \right)^3 \left(e^{(-\beta(V^{(s)\gamma\nu} - V^{\gamma\nu}) \frac{y^{\gamma\nu}}{c^\nu})} \right)^3 \\ &\quad \left(e^{(\beta V^{\gamma\nu}) \frac{y^{\gamma\nu}}{c^\nu}} \right)^7 \left(e^{(\beta V^{A\gamma}) \frac{y^{A\gamma}}{c^A}} \right)^7. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Le lecteur trouvera quelques remarques au sujet de cette expression en annexe E.

3.2.3 Performances numériques

La mesure de la matrice d'Onsager est toujours formellement possible par simulation AKMC. Cependant, ces simulations peuvent devenir impraticables dans un certain nombre de situations. Le temps de calcul exigé par de telles simulations augmente en effet avec la complexité des interactions, qui allongent le temps de calcul à chaque pas Monte Carlo. De plus, lorsque le rapport des fréquences de saut est important, le nombre de pas Monte Carlo nécessaires pour simuler les différentes configurations augmente drastiquement, rendant de telles simulations parfois irréalisables. Le code de calcul SCMF développé dans le cadre de cette thèse permet de calculer la matrice d'Onsager pour un mécanisme lacunaire et pour toutes les structures qui ne présentent pas de motif. Il donne un résultat thermodynamiquement exacte dans le cas dilué et une approximation de champ moyen permet un calcul approché dans le cas dilué. Même si ce code n'a pas été conçu pour optimiser le temps de calcul, il est beaucoup plus économe en temps CPU que les simulations Monte Carlo qu'il remplace. L'étape de calcul la plus longue consistant à déterminer l'expression analytique de la matrice \bar{T} , il n'est en rien affecté par le modèle d'interaction considéré.

Même avec des interactions limitées aux sites premiers voisins, la vitesse d'exécution du code SCMF développé dans le cadre de ce travail rend son utilisation pertinente face aux simulations Monte Carlo. Le calcul des éléments symboliques de résolution nécessaires au calcul de la matrice d'Onsager requiert seulement une heure pour un alliage binaire sur une structure FCC avec 21 classes de symétries, lorsqu'il est mené sur un coeur unique d'un processeur Intel i7 Q720 à 160GHz de fréquence nominale et 120Ghz de fréquence moyenne. Ce calcul ne dépendant que de la structure cristalline considérée, il n'est pas à renouveler lorsque les interactions, la concentration ou la température sont modifiés. Une fois cette opération effectuée, la substitution des valeurs numériques et l'inversion numérique prend une durée inférieure à une minute, pour une concentration et une température donnée. Une étude systématique pour 20 concentrations et 20 températures différentes peut ainsi être effectuée en une demi journée.

A titre de comparaison, avec des simulations AKMC, obtenir la matrice d'Onsager pour une température donnée à une concentration de soluté de 0.5% pour

l'un des systèmes étudié dans les figures 3.7 et 3.8, avec une incertitude statistique inférieure à 10% sur la valeur de L_{AB} requiert plusieurs journées de temps CPU.

Une inversion symbolique de la matrice \bar{T} est aussi possible avec ce code. Une telle opération demande cependant énormément de mémoire vive, et n'est pas praticable à l'heure actuelle sauf pour les structures les plus simples. Dans un tel cas, elle permet cependant d'éviter certains problèmes numériques tels ceux liés au conditionnement de la matrice \bar{T} . La structure du code est détaillée en annexe D pour le lecteur intéressé.

3.3 Effet des approximations de la méthode SCMF sur des modèles cinétiques simples.

Les calculs SCMF impliquent de pratiquer un certain nombre d'approximations. La première concerne les calculs des fréquences moyennes dans les alliages concentrés. Un calcul exact des corrélations thermodynamiques étant impraticable, une troncature de ces corrélations est effectuée. Dans la partie 3.3.1 l'effet d'une troncature des corrélations aux sites, puis aux paires de sites est étudié. La question de la portée des interactions effectives considérées est ensuite étudiée dans la partie 3.3.2.

3.3.1 Approximation statistique

Comme il a été évoqué au paragraphe 3.2.2.2, seule une prise en compte approchée des corrélations thermodynamiques est possible dans un alliage concentré. Ainsi, le traitement des moyennes thermodynamiques dans les approximations statistiques de point et de paire a été intégré à la routine de post-traitement du code SCMF. La probabilité de paire est exacte pour un alliage dilué, l'ensemble des propriétés thermodynamiques étant défini par la distance lacune-soluté. Pour un alliage concentré, l'utilisation d'une approximation statistique plus poussée peut s'avérer nécessaire, surtout en cas de fortes corrélations thermodynamiques.

Le calcul des probabilités de paire est effectué tel que décrit en annexe E. Pour décrire la limite diluée en lacune ($\forall \alpha, c_\nu \ll c_\alpha$), une routine spécifique a été programmée afin de réduire les erreurs numériques.

Les probabilités de paires sont calculées dans l'approximation de la CVM de paire, puis intégrées aux expressions des fréquences de saut tel que décrit en annexe E. Ces valeurs numériques sont substituées dans la matrice \bar{T} et dans les autres éléments pour le calcul de la matrice d'Onsager.

Le code développé permettant l'obtention de la matrice d'Onsager sous forme analytique, l'approximation statistique peut être facilement modifiée sans nécessiter de procéder à nouveau au dénombrement des configurations. Une variable dans la routine de post-traitement permet précisément de contrôler cette approximation et de choisir entre les approximations de type point et paire. De plus grands amas que la paire pourraient être aisément considérés en ajoutant une routine de minimisation des variables correspondantes sans changer la structure du code.

La comparaison avec des simulations AKMC des résultats obtenus dans le cas de ces deux approximations statistiques est discutée ici.

3.3.1.1 Effet sur un alliage dilué

Des calculs SCMF pour un alliage BCC en interaction entre sites premiers voisins ont été effectués en considérant 21 classes de symétrie. Les résultats ainsi obtenus sont comparés dans la limite de l'alliage dilué avec des simulations AKMC effectués sur le même modèle d'alliage. Ces dernières sont effectuées sur un système de 1024 sites en moyennant les corrélations de 500000 simulations où les corrélations cinétiques sont observées pendant 2500 MCS ($1MCS =$ un pas Monte Carlo par site du système). Les barres d'erreur sont représentatives de l'écart type des résultats AKMC. Une période de mise à l'équilibre préalable de 100000MCS a été effectuée afin de s'assurer que le système a atteint l'équilibre.

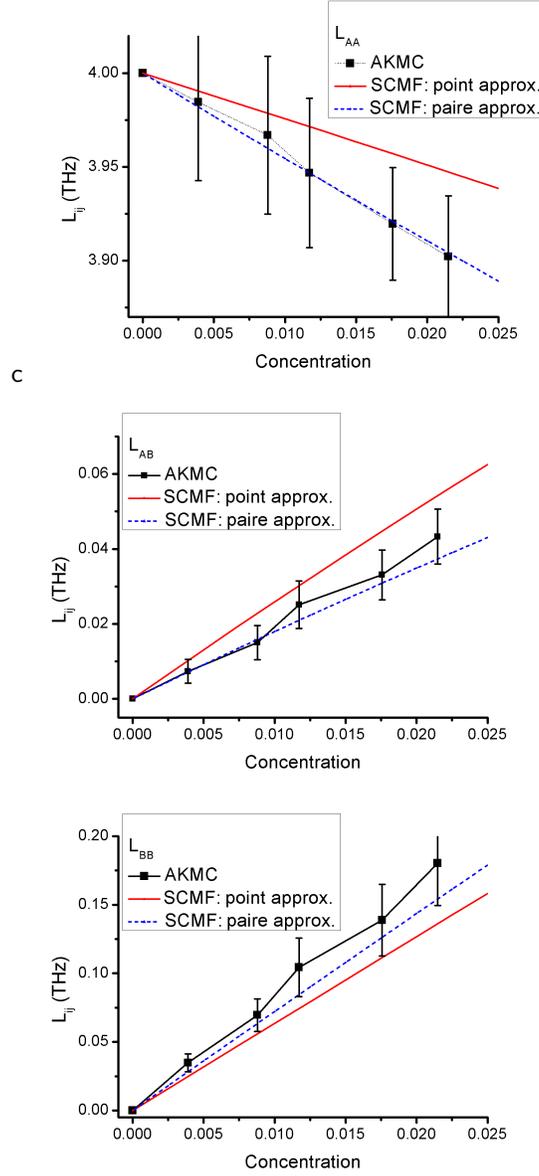


FIGURE 3.6 – Matrice d’Onsager obtenues par simulation AKMC et par calcul SCMF dans l’approximation de point et de paire. Les calculs sont effectués à une température $T = 550K = 1.5T_c$ avec des interactions : $V^{AB} = 0.01eV$, $V^{AA} = V^{BB} = V^{A\nu} = 0eV$, $V^{B\nu} = -0.005eV$ et des fréquences d’attaque $\nu_A^* = 1THz$, $\nu_B^* = 0.75THz$. $\frac{w^1}{w^3} = \frac{w^0}{w^4} = 1$, $\frac{w^3}{w^4} = 1.1$

Comme il peut être observé sur la figure 3.6, les résultats obtenus par simulations Monte Carlo sont déjà en accord qualitatif avec les résultats SCMF en approximation de point. L'approximation de paires apparaît cependant nécessaire afin d'obtenir un accord quantitatif avec les simulations AKMC. Lorsque l'interaction lacune-soluté augmente, l'effet des corrélations thermodynamiques augmente aussi et l'approximation de point perd rapidement en précision.

3.3.1.2 Effet sur un alliage concentré

Des comparaisons équivalentes ont été menées pour des alliages concentrés. Les résultats obtenus pour des alliages BCC concentrés en interaction entre sites premiers voisins sont présentés sur la figure 3.7 et 3.8. Les résultats SCMF y apparaissent en accord semi-quantitatif avec les simulations Monte Carlo dans l'approximation de point. L'accord apparaît meilleur pour les termes diagonaux que pour les termes de corrélation L_{AB} . Ceci peut s'expliquer en considérant les approximations statistiques effectuées, qui affectent plus les moyennes à 3 et 4 points que celles à 2 points présentes et généralement dominantes dans les termes diagonaux. L'utilisation de l'approximation de paire permet cependant d'améliorer la précision des résultats, et notamment celle des termes de corrélation L_{AB} .

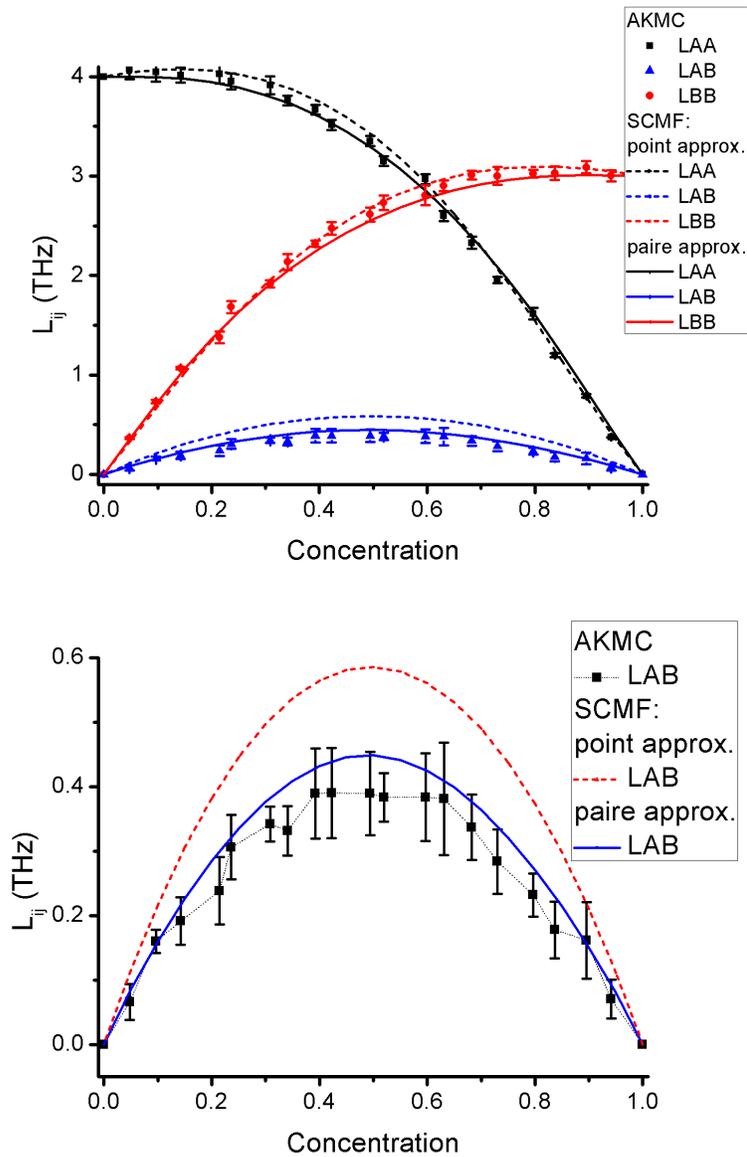


FIGURE 3.7 – Matrices d'Onsager obtenues par simulations AKMC et par calculs SCMF dans l'approximation de point et de paire pour un alliage sur réseau BCC. Les calculs sont effectués à une température $T = 550K = 1.5T_c$ avec des interactions : $V^{AB} = 0.01eV$, $V^{AA} = V^{BB} = V^{A\nu} = V^{B\nu} = 0eV$ et des fréquences d'attaque $\nu_A^* = 1THz$, $\nu_B^* = 0.75THz$.

Les calculs SCMF sont effectués dans l'approximation de la seconde coquille pour des interactions allant jusqu'aux sites troisièmes voisins (soit 14 classes de symétrie dans une structure BCC). Les simulations AKMC sont effectuées en moyennant les corrélations de 10000 simulations où les corrélations cinétiques sont observées pendant 500 MCS. Les barres d'erreurs sont représentatives de la variance des résultats ainsi obtenus. Une période de mise à l'équilibre préalable de 100000 MCS a été effectuée afin de s'assurer que le système a atteint l'équilibre.

Des résultats similaires sont obtenus dans le cas d'un alliage sur réseau FCC. La figure 3.9 montre le résultat obtenu dans un tel cas.

3.3.2 Effet de la portée des interactions effectives

Le code développé dans le cadre de cette thèse permet de choisir à loisir le nombre S de classes de symétrie considéré dans le calcul de la matrice d'Onsager. Ce nombre détermine le temps nécessaire pour calculer cette dernière, la matrice \bar{T} à inverser étant une matrice carrée de dimension $\frac{n(n-1)}{2}S$ où n est le nombre d'espèces chimiques de l'alliage. Elle indique cependant aussi la zone du cristal considérée pour le calcul des corrélations. Les calculs les plus poussés de la matrice d'Onsager disponibles dans la littérature ont été proposés pour la structure FCC par Okamura *et al.* [121]. Ils reposent sur une approximation de seconde coquille, où tous les premiers voisins des sites premiers voisins sont considérés. Une telle approximation consiste à considérer les 5 premières classes de symétrie (cf. figure 3.10).

Le calcul est ensuite simplifié en utilisant une approche perturbative. La partie corrélée de la matrice d'Onsager est vue comme une perturbation du premier ordre de la partie non corrélée (voir équation 4.4 de [121]). Cette approximation permet de faire réapparaître un facteur d'échappement de la lacune. En lieu et place du facteur d'échappement issu de leur propre calcul, les auteurs proposent d'employer pour ce facteur d'échappement le résultat exact du calcul de Koiwa *et al.* [95]. Sur la base de la comparaison entre le facteur d'échappement obtenu grâce à la matrice pour 5 classes de symétrie et le calcul de Koiwa *et al.*, le résultat obtenu pour l'ensemble de la matrice d'Onsager est considéré quasi-exact [121]. Les conséquences de l'approche perturbative sont cependant ignorés lors de cette assertion. Dans un cas tel que celui d'un système avec effet d'entraînement, on peut noter que les effets de corrélation dominant la partie non corrélée. Un tel cas sort donc largement du champ d'application classique d'une approche perturbative qui peut entraîner une grosse erreur sur le résultat final.

Une étude de la convergence de la matrice d'Onsager avec le nombre de classes de symétrie a donc été effectuée pour évaluer l'influence d'une telle approximation. Les alliages dilués sur réseau FCC ont été utilisés à cette fin. Dans un premier temps, les résultats analytiques dans le cas d'alliages binaires avec interactions entre sites premiers voisins pour 5 classes de symétrie sont présentés, avant que les calculs SCMF ne soient appliqués à un ensemble d'exemples spécifiques paramétrés à partir de données issues de la littérature. Pour ces derniers, des calculs pour un nombre de classes de symétrie allant jusqu'à 21 sont effectués. Ces éléments numériques et analytiques, appuyés par des simulations Monte Carlo, fournissent un support

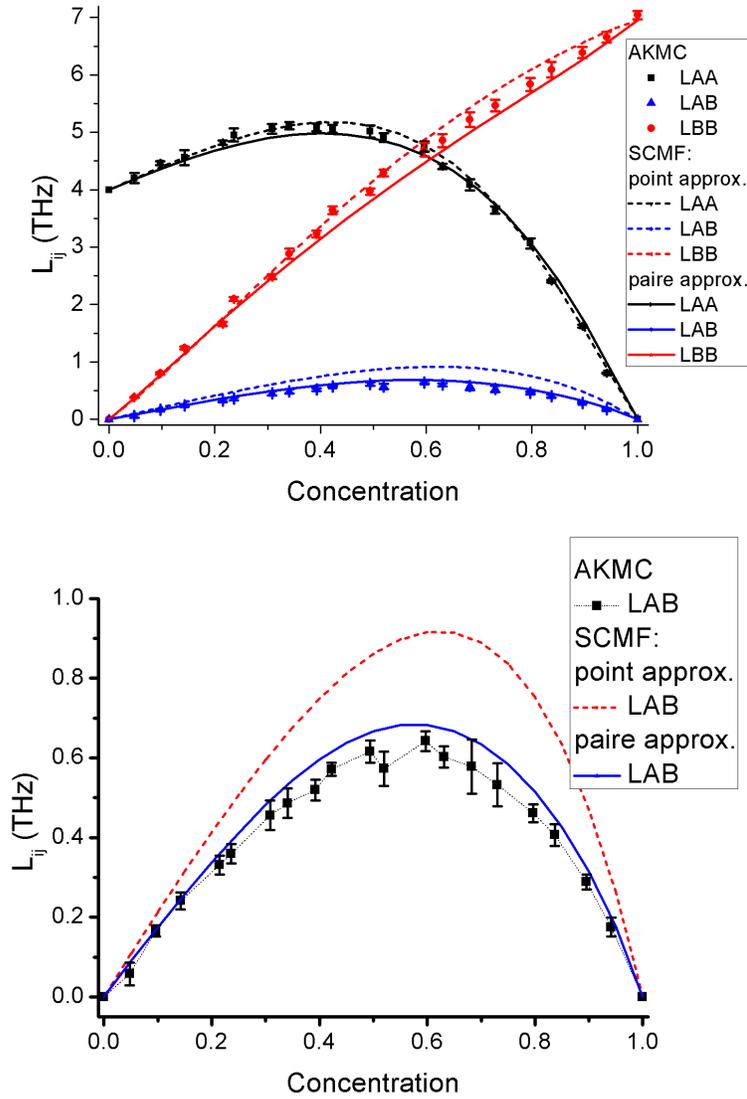


FIGURE 3.8 – Matrice d'Onsager obtenue par simulation AKMC et par calcul SCMF dans l'approximation de point et de paire. Les calculs sont effectués à une température $T = 550K = 1.5T_c$ dans un alliage sur structure BCC avec des interactions : $V^{AB} = 0.01eV$, $V^{AA} = V^{BB} = V^{A\nu} = 0eV$ et $V^{B\nu} = 0.005eV$ et des fréquences d'attaque $\nu_A^* = 1THz$, $\nu_B^* = 0.75THz$.

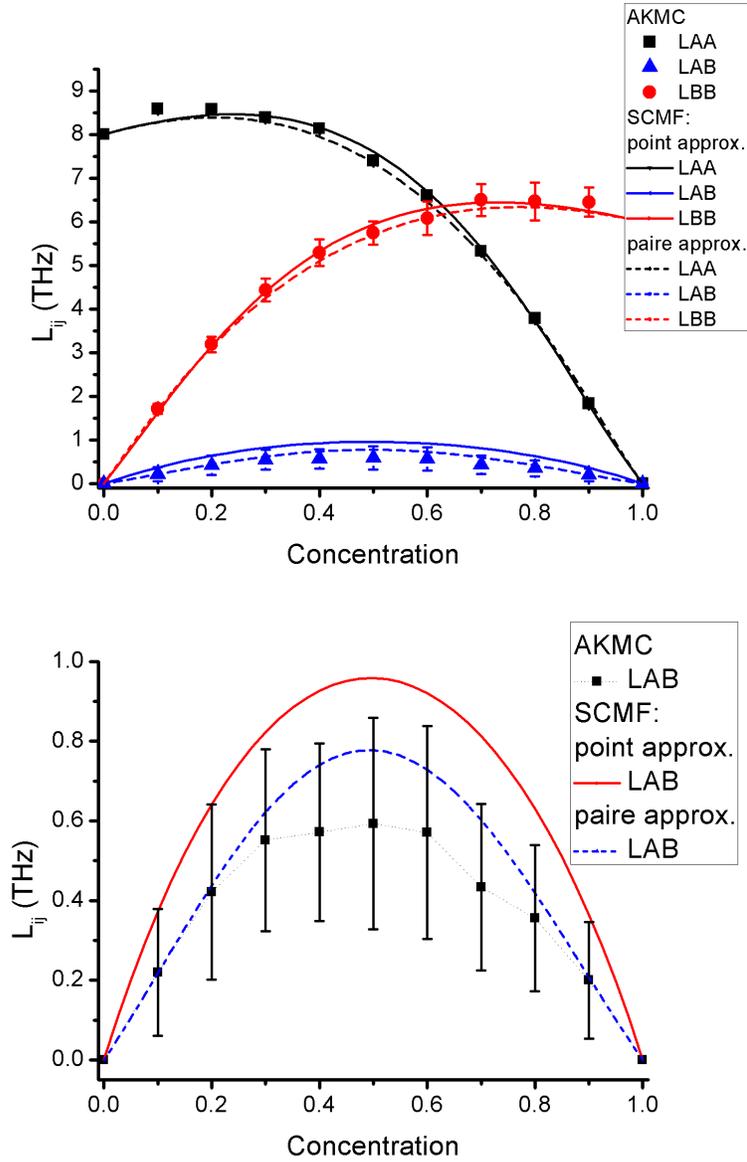


FIGURE 3.9 – Matrices d’Onsager obtenues par simulations AKMC et par calculs SCMF dans l’approximation de paire pour un alliage sur réseau FCC. Les calculs sont effectués à une température $T = 550K = 1.5T_c$ avec des interactions : $V^{AB} = 0.01eV$, $V^{AA} = V^{BB} = V^{A\nu} = V^{B\nu} = 0eV$, et des fréquences d’attaque $\nu_A^* = 1THz$, $\nu_B^* = 0.75THz$.

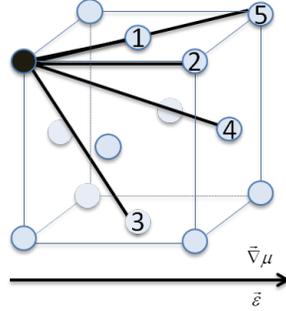


FIGURE 3.10 – Représentation dans un alliage FCC des 5 classes de symétries correspondant à l'approximation de seconde coquille.

de discussion sur l'effet de la portée des interactions effectives. Une méthode pour prendre en compte les interactions effectives jusqu'à une portée infinie dans le cadre d'une approximation statistique de paire est ensuite proposée.

3.3.2.1 Calculs analytiques explicites

Lorsqu'une seule classe de symétrie est considérée, le calcul est aisé, la matrice \bar{T} étant alors scalaire. L'approximation de première coquille a ainsi été retrouvée [118]. L'utilisation de 5 classes de symétrie est équivalente à l'approximation de seconde coquille : toutes les paires atome-lacune où la lacune occupe un des sites parmi les premiers voisins des premiers voisins de l'atome considéré sont pris en compte. Les échanges demeurent par contre limités au sites premiers voisins, correspondant à la première classe de symétrie. Les différentes quantités intermédiaires obtenues par la méthode SCMF ont alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} l_A^{(0)1} &= w_1^0 + 4w_{111}^1 + 7w_{1\infty 1}^3 + 7w_{11\infty}^4, \\ l_B^{(0)1} &= w_1^2, \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\bar{m} = \begin{pmatrix} 2w_{111}^1 - 3w_{1\infty 1}^3 & w_1^2 \\ 4w_{1\infty 1}^4 - 4w_1^0 & 0 \\ 2w_{1\infty 1}^4 - 2w_1^0 & 0 \\ w_{1\infty 1}^4 - w_1^0 & 0 \\ w_{1\infty 1}^4 - w_1^0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.62)$$

$${}^t\bar{\Lambda}(AB) = \begin{pmatrix} 2w_{111}^1 - 3w_{1\infty 1}^3 \\ w_{1\infty 1}^4 - w_1^0 \\ 2w_{1\infty 1}^4 - 2w_1^0 \\ 2w_{1\infty 1}^4 - w_1^0 \\ w_{1\infty 1}^4 - w_1^0 \end{pmatrix} \quad {}^t\bar{\Lambda}(BA) = \begin{pmatrix} -w_1^2 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (3.63)$$

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} 0 & -w_{1\infty 1}^3 & -2w_{1\infty 1}^3 & -2w_{1\infty 1}^3 & -w_{1\infty 1}^3 \\ -4w_{1\infty 1}^4 & 0 & 0 & -4w_1^0 & 0 \\ -w_{1\infty 1}^4 & 0 & 0 & -w_1^0 & -w_1^0 \\ -2w_{1\infty 1}^4 & -w_1^0 & -2w_1^0 & 0 & -2w_1^0 \\ -w_{1\infty 1}^4 & 0 & -2w_1^0 & -2w_1^0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.64)$$

$$\bar{D} = \text{Diag} \begin{pmatrix} 2w_{111}^1 + 2w_1^2 + 7w_{1\infty 1}^3 \\ 8w_1^0 + 4w_{1\infty 1}^4 \\ 9w_1^0 + 2w_{1\infty 1}^4 \\ 10w_1^0 + 2w_{1\infty 1}^4 \\ 11w_1^0 + w_{1\infty 1}^4 \end{pmatrix}, \quad (3.65)$$

où $\bar{T} = \bar{A} + \bar{D}$.

La matrice \bar{T} et le vecteur m sont en accord avec les résultats présents dans la littérature [5], la matrice \mathbf{Q} de la méthode de la paire correspondant à la matrice \bar{T} de la méthode SCMF, et la matrice m aux célérités atomiques (pour plus de détails, voir annexe F).

Des calculs similaires ont été effectués en accroissant le nombre de classes de symétrie considérées, et ce jusqu'à 21 classes. Un tel nombre correspond à l'ensemble des paires formées en considérant les premiers, deuxièmes et troisièmes voisins des sites situés à une distance de premiers, deuxièmes ou troisièmes voisins du site initial. Un tel ensemble est représenté sur la figure 3.11. Le lecteur déterminé pourra consulter l'annexe C pour trouver les éléments de calcul analytique dans un tel cas.

Une première observation peut être faite sur la base de ces calculs analytiques. Tant avec 5 classes qu'avec 21, en dehors de la première ligne et de la première colonne, associées aux paires de sites premiers voisins, seules les fréquences w^0 et w^4 apparaissent. Le rapport $\frac{w^0}{w^4}$ apparaît donc déterminant pour la convergence du calcul de la matrice d'Onsager. De plus lorsque l'on observe l'équation 3.62, il apparaît qu'au-delà du premier voisin, ses termes sont proportionnels à $\frac{w^0}{w^4} - 1$. Ces derniers n'interviennent donc pas lorsque ces deux fréquences sont équivalentes, et la convergence est principalement contrôlée par la convergence du déterminant de la matrice \bar{T} .

La grandeur $\frac{w^4}{w^0}$ apparaît donc comme le paramètre principal contrôlant la convergence des résultats dans le modèle à 5 fréquences. Pour des modèles plus complexes, où des interactions au-delà des sites premiers voisins interviennent, d'autres fréquences seraient à prendre en compte.

Comparaison aux simulations Monte Carlo Des simulations Monte Carlo et des calculs SCMF ont été effectués pour une structure BCC avec interactions aux premiers voisins. Ces résultats sont illustrés figure 3.12, pour un système où $w^0 = w^4$. Une convergence rapide est attendue et peut effectivement être constatée sur ces figures où une seule classe suffit à produire d'excellents résultats.

Le modèle de liaisons coupées utilisé habituellement dans les simulations Monte Carlo ne permet pas de définir facilement une fréquence $w^4 \neq w^0$. Dans un tel

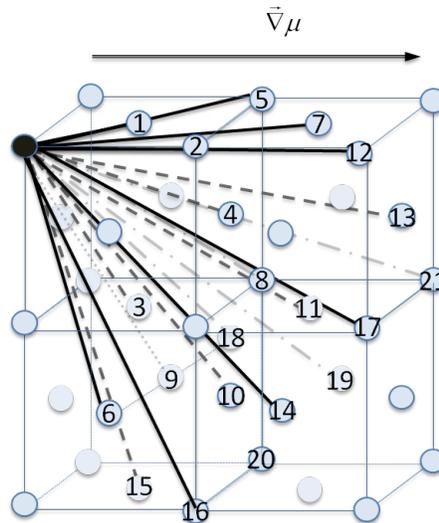


FIGURE 3.11 – Représentation des 21 classes de symétries employées dans le calcul SCMF le plus étendu.

modèle, des interactions jusqu'au 5e voisin sont nécessaire pour reproduire une telle propriétés. Une telle portée des interactions induit un coût CPU prohibitif. Aucune étude en fonction de ce paramètre n'a donc été réalisé dans le cadre de ce travail.

3.3.2.2 Applications à des calculs DFT pour des alliages réels.

Les calculs DFT se sont généralisés depuis le début du XXIeme siècle avec le développement des capacités de calcul parallèle. Il est aujourd'hui de plus en plus courant de disposer de fréquences d'échange calculées par cette méthode. Ces calculs se décomposent entre un calcul d'enthalpie de migration, et un calcul d'entropie associée déterminant la fréquence d'attaque de l'évènement de migration. Cette dernière quantité étant beaucoup plus couteuse à obtenir, elle est souvent négligée ou calculée seulement pour un petit nombre de fréquences ne couvrant pas tout les sauts considérés (voir [145] ou [140] par exemple). Son calcul est cependant amené à devenir systématique avec le développement des capacités de calcul.

Une étude pratique sur des exemples concrets issus des données *ab initio* disponibles dans la littérature a été effectuée afin de discuter de la pertinence de l'extension du nombre de classes de symétrie considérées. Les fréquences paramétrant ces exemples ont été extraites de calculs *ab initio* récents, traitant de différents solutés dans une matrice FCC de nickel ou d'aluminium. Les valeurs des barrières de migration issues de ces calculs sont présentées dans le tableau 3.3, tandis que les fréquences d'attaque apparaissent dans le tableau 3.4.

L'objet de ce paragraphe étant l'étude de l'impact du nombre de classe de symétrie, les vents de lacunes ont été tracés arbitrairement pour des températures

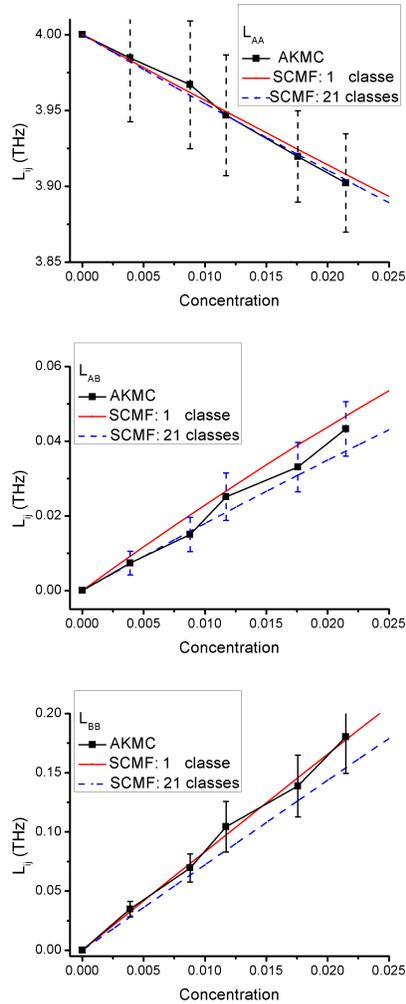


FIGURE 3.12 – Convergence de L_{AA} pour un alliage binaire AB sur réseau BCC avec interaction entre premiers voisins en position d'équilibre. Les calculs sont effectués à une température $T = 550K$ avec des interactions : $V^{AB} = 0.01$, $V^{AA} = V^{BB} = V^{A\nu} = 0$, $V^{B\nu} = -0.005$ et des fréquences d'attaque $\nu_A^* = 1THz$, $\nu_B^* = 0.75THz$. En noir : résultats AKMC. En rouge : résultats SCMF avec 1 seule classe de symétrie. En bleu : résultats SCMF avec 21 classes de symétrie.

jusqu'à 2000K, même lorsque la température de fusion de la matrice était inférieure.

La figure 3.13 montre le vent de lacune ainsi calculé pour les alliages Ni(Cr), Ni(Fe), Al(Si) et Al(Mg). Dans ces quatre cas, un effet d'entraînement est présent à basse température, mais disparaît pour des températures plus élevées. Ces quatre

Barrières de migration(eV)	Al-Mg ^a	Al-Si ^a	Al-Cu ^a	Ni-Si ^b	Ni-Cr ^c	Ni-Fe ^c
w_1^0	0.58	0.58	0.58	1.10	1.09	1.09
w_{111}^1	0.68	0.52	0.38	1.05	0.98	1.13
w_1^2	0.42	0.55	0.57	0.94	0.83	0.97
$w_{1\infty 1}^3$	0.50	0.66	0.61	1.27	1.038	1.073
$w_{11\infty}^4$	0.57	0.55	0.59	1.16	1.067	1.08

TABLE 3.3 – Barrières de migration pour le modèle à 5 fréquences dans différents alliages FCC d’après des calculs *ab initio* récent : ^a d’après Mantina *et al.* [106], ^b d’après Manga *et al.* [102], ^c barrières effective d’après Tucker *et al.* [145].

Fréquences d’attaque (THZ)	Al-Mg ^a	Al-Si ^a	Al-Cu ^a	Ni-Si ^b	Ni-Cr ^c	Ni-Fe ^c
w_1^0	16.6	16.6	16.6	1.26	4.48	4.48
w_{111}^1	21.8	10.9	13.6	5.56	4.48	4.48
w_1^2	18.6	15.7	10.9	6.34	4.92	4.14
$w_{1\infty 1}^3$	13.3	22.3	32.6	11.1	4.48	4.48
$w_{11\infty}^4$	17.1	13.7	50.7	20.8	4.48	4.48

TABLE 3.4 – Fréquences d’attaque pour le modèle à 5 fréquences dans différents alliages FCC d’après des calculs *ab initio* récents : ^a d’après Mantina *et al.* [106], ^b d’après Manga *et al.* [102], ^c barrières effective d’après Tucker *et al.* [145].

exemples présentent des rapports $\frac{w^4}{w^0}$ proches de un, et on peut observer une convergence rapide de la valeur de G , qui atteint quasiment sa valeur limite avec un calcul à 5 classes. Les résultats obtenus en ne considérant qu’une seule classe de symétrie apparaissent quant à eux parfois qualitativement faux : l’effet d’entraînement pouvant y être complètement supprimé.

Sur la figure 3.14 sont représentés les cas des alliages Ni(Si) et Al(Cu). Dans ces deux cas aussi, un effet d’entraînement est présent à basse température pour disparaître à des températures très élevées. Le comportement donné par le calcul à une classe de symétrie apparait qualitativement correct, mais la convergence est beaucoup moins bonne que dans les autres cas présentés. La différence entre les niveaux d’approximation s’accroît avec la température, ce qui exclut un effet des barrières énergétiques étant donné que $\beta E^m \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 0$.

Discussion Un alliage FCC dilué, dont les atomes interagissent entre premiers voisins uniquement, peut être décrit par le modèle à 5 fréquences. Pour un tel système, les exemples exposés montrent qu’un calcul réduit à l’approximation de première coquille est susceptible de donner une image qualitativement fautive du comportement cinétique et est donc à proscrire.

Les calculs effectués avec 5 classes de symétrie apparaissent quant à eux qualitativement exacts, mais l’accord quantitatif n’est pas systématiquement obtenu. Si l’on se reporte au tableau des fréquences d’attaques 3.4, la spécificité des deux

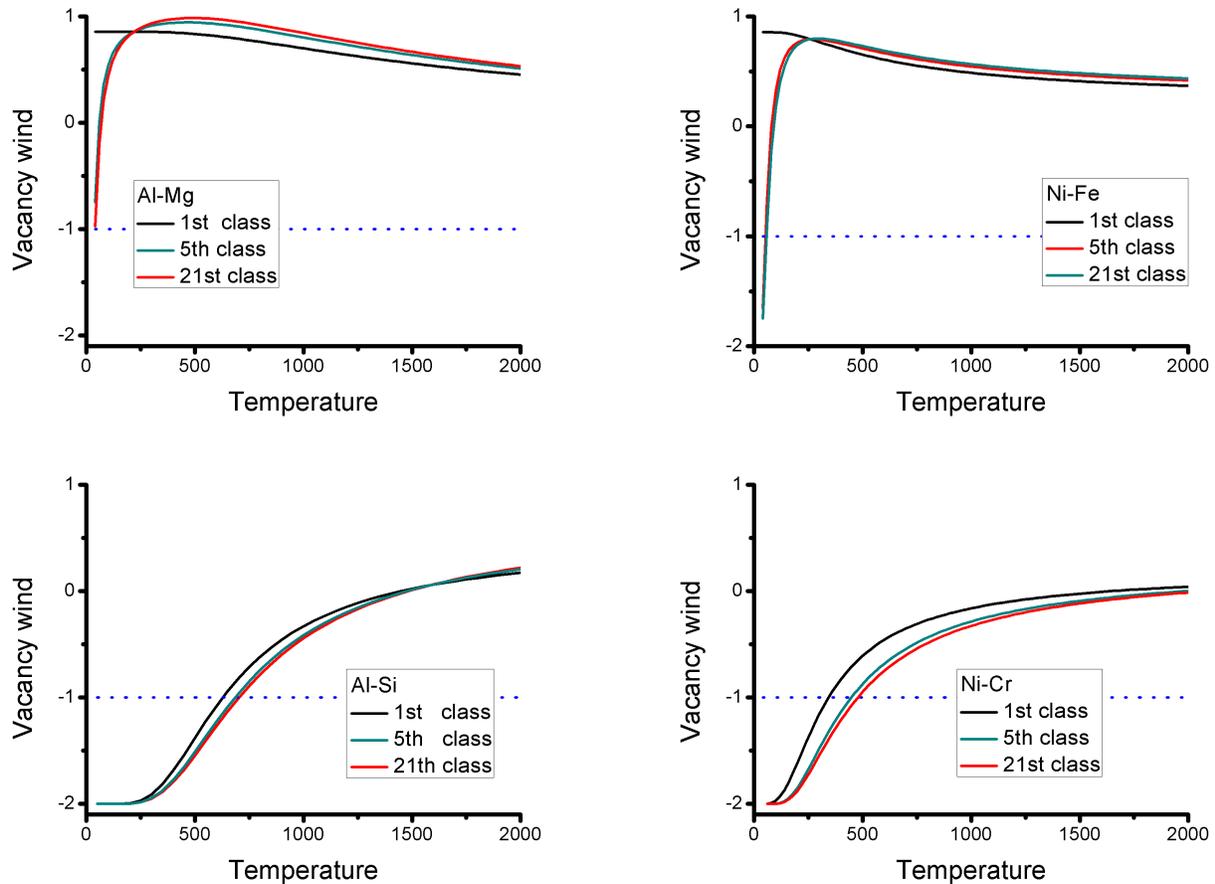


FIGURE 3.13 – Convergence du vent de lacune avec le nombre de classes de symétrie. Calculs réalisés pour l’alliage Al(Mg) (en haut gauche) et Al(Si) avec les données de Mantina *et al.* [106] et pour l’alliage Ni(Fe) et Ni(Cr) par Tucker *et al.* [145]. L’entraînement du soluté a lieu en dessous de la ligne pointillée bleu. Ligne noire : 1 seule classe de symétrie. Ligne rouge : 5 classes de symétrie. Ligne bleu : 21 classes de symétrie.

derniers systèmes présentés, où la convergence est lente, apparait clairement : dans les deux cas, les fréquences d’attaque des évènements 0 et 4 diffèrent largement, d’un rapport 3 pour Al(Cu) et de plus de 10 pour Ni(Si), tandis que les fréquences d’attaques 0 et 4 des autres alliages sont sensiblement égales.

Le calcul de Okamura *et al.* produit quant à lui des résultats notablement moins bons que dans le calcul complet à 5 classes de symétrie.

Une convergence rapide de la matrice d’Onsager se produit donc à condition que $|\frac{w^0}{w^4} - 1| \ll 1$. Dans un tel cas, un calcul dans l’approximation de la seconde coquille

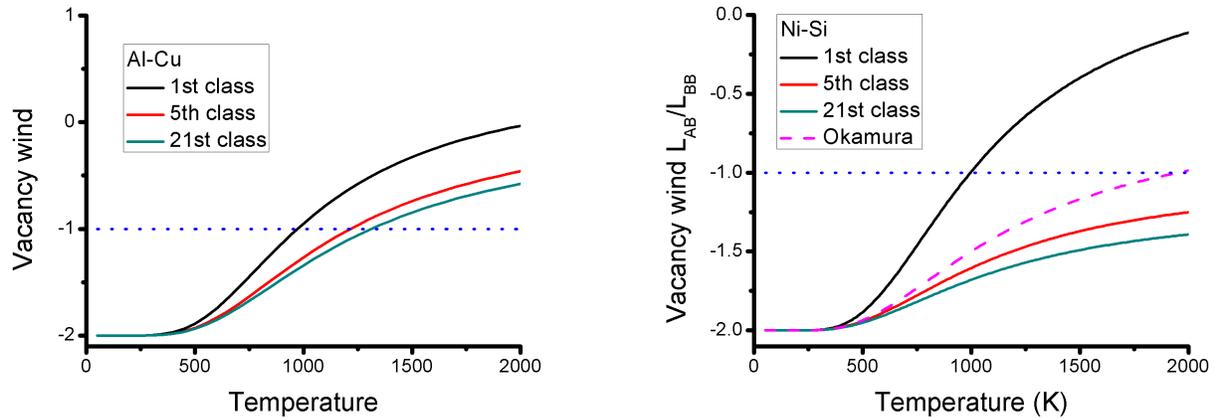


FIGURE 3.14 – Convergence du vent de lacune avec le nombre de classes de symétrie. Calculs réalisés pour l’alliage Al(Cu) (à gauche) avec les données de Mantina *et al.* [106] et pour l’alliage Ni(Si) par Manga *et al.* [102]. L’entraînement du soluté à lieu en dessous de la ligne pointillée bleu. Ligne noire : 1 seule classe de symétrie. Ligne rouge : 5 classes de symétrie. Ligne bleu : 21 classes de symétrie. La ligne rose discontinue représente le résultat selon le modèle de Okamura *et al.*[121].

(5 classes de symétrie) peut alors s’avérer suffisant. Dans le cas contraire, un calcul approfondi est requis pour obtenir le bon comportement cinétique qualitatif et un maximum de classes de symétries doivent être considérées.

En inversant la perspective, il apparaît donc nécessaire lors des calculs DFT préliminaires de calculer non seulement les barrières de migration mais aussi d’évaluer les fréquences d’attaque de w^0 et w^4 avec précision, et d’utiliser le niveau d’approximation cinétique requis en fonction.

Comportement cinétique des alliages considérés Cette étude a aussi permis d’observer le comportement cinétique de différents alliages réels que nous discutons ici. Une première remarque peut être faite : l’effet d’entraînement apparaît dans de nombreux cas et le considérer comme un phénomène exceptionnel semble être une erreur dans la limite diluée.

Une seconde concerne l’énergie de liaison B-V. Les exemples illustrent des cas où cette énergie est positive, tel le cas de Ni(Cr), comme celui où elle est négative, tel le cas de Al(Si). Dans les deux cas, des vents de lacune similaires sont obtenus. L’énergie de liaison n’apparaît donc pas comme un élément pertinent pour tenter de prédire un effet d’entraînement.

Dans les cas des alliages Al-Si et Ni-Cr, la barrière de migration de l’échange de type 1 est inférieure à celle de type 3. Dans un tel cas, l’approximation à une seule classe de symétrie permet bien de prédire l’effet d’entraînement. Cependant les cas des alliages Ni-Fe et Al-Mg montrent qu’une telle approximation peut se

révéler trompeuse et masquer un effet d'entraînement. Les barrières de migration sont dans ces plus cas favorables à des échanges de type 3 que de type 1, ce qui exclut un effet d'entraînement dans une approximation à une seule classe. Par contre un calcul plus complet comme le calcul à 5 classes fait apparaître au contraire un effet d'entraînement. Cet effet d'entraînement semble être induit par un rapport $\frac{w^4}{w^0}$ suffisamment faible. On peut constater dans ces deux cas qu'une barrière de migration de l'évènement 4 plus faible que celle de l'évènement 0 (impliquant à basse température au moins que $w^4 > w^0$) semble induire un effet d'entraînement même lorsque $w^1 < w^3$. Cette analyse est confirmée par les cas de Ni(Si) et Al(Cu). Dans ces dernier cas, un effet d'entraînement est présent à haute température. A ces température domine l'effet des fréquences d'attaque, or dans ces deux cas, la fréquence d'attaque de w^4 est très largement supérieure à celle de w^0 tandis que celle de w^1 est inférieure à celle de w^3 .

Cet effet d'entraînement induit par le rapport $\frac{w^0}{w^4}$ peut se comprendre en réfléchissant aux coquilles entourant un site, tel qu'illustré figure 3.15. La lacune peut tourner autour d'un atome de soluté en passant d'un site premier voisin à un autre site premier voisin par des évènements de type 1. Elle peut aussi le faire par l'enchaînement d'un saut de type 3 et et d'un de type 4. La lacune tourne alors autour du soluté, mais sur une orbite moyenne plus grande.

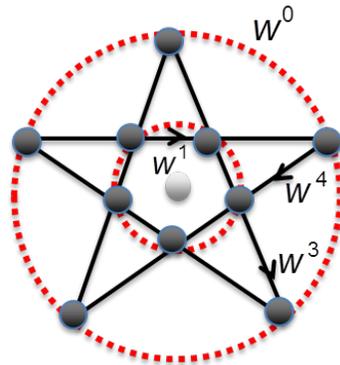


FIGURE 3.15 – Organisation des fréquences par coquille de solvation. Les cercles représentent les sites premiers voisins pour le plus petit, les sites seconds voisins pour le plus grand. Les traits pleins représentent les transitions possibles.

Comparaison à l'expérience Le comportement cinétique observé peut être comparé aux expériences d'Anthony [7, 8, 9] qui fournissent une mesure du vent de lacune dans les cas des alliages Al(Mg) et Al(Cu). Dans le cas de l'alliage Al(Mg), les expériences menées à $T \approx 900K$ ne montrent aucun effet d'entraînement. Un tel résultat est en parfait accord avec les calculs menés ici, où l'effet d'entraînement disparaît aux températures supérieures à $200K$. Dans le cas de l'alliage Al(Cu), les expériences effectuées, menées sensiblement à la même température, sont peu concluantes. Selon l'auteur elles affichent un manque de reproductibilité pouvant

être le signe d'un vent de lacune proche de -1 . Un tel résultat serait en accord qualitatif avec les résultats SCMF ici présentés, qui montrent un effet d'entraînement s'annulant aux environs de $1300K$. Des effets négligés, tels que des interactions au-delà des sites premiers voisins, pourraient peut être expliquer une telle différence sur la valeur du seuil de température.

3.3.2.3 Calcul implicite complet des interactions effectives de paire

Les équations SCMF permettent d'obtenir un système infini d'équations reliant les interactions effectives de paire aux gradients de potentiel chimique. Ces interactions effectives, associées à chaque classe de symétrie, et en nombre infini, permettent ensuite d'exprimer les flux. Dans l'approximation statistique de point, il a été montré qu'un système linéaire d'équations reliait les interactions effectives de paire entre elles [120]. Une telle opération permet de réduire drastiquement le nombre d'inconnues à calculer. Un calcul SCMF explicite n'est alors requis que pour une seule classe de symétrie, toutes les autres interactions effectives pouvant alors être exprimées en fonction de l'interaction effective de cette seule classe de symétrie. L'approximation de point montre cependant de sérieuses limitations. Elle ne permet cependant pas de reproduire exactement les résultats du cas dilué, qui requiert une approximation statistique de paire, et n'est pas quantitative dans le cas concentré.

Une démarche similaire a donc été développée pour le cas de l'approximation de paire. Un système d'équations permettant d'exprimer dans l'approximation de paire l'ensemble infini des interactions effectives en fonction d'un sous-ensemble restreint a été établi.

Base des interactions effectives en approximation de paire L'approximation de paire consiste à découpler les corrélations thermodynamiques entre les différentes paires de sites, tel que cela a été vu au paragraphe 3.2.2.2. Sous une telle hypothèse, et si l'on définit les probabilités réduites \tilde{y} telles que $\langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle = c_i^\alpha c_j^\beta \tilde{y}_{ij}^{\alpha\beta}$, $\tilde{y}_{jj}^{\alpha\beta} = 0$, $\tilde{y}_{jj}^{\alpha\alpha} = 1/c^\alpha$, l'équation du second moment s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle n_i^\alpha n_j^\beta \rangle}{dt} &= \beta \tilde{y}_{ij}^{\alpha\beta} c^\beta c^\alpha c^\nu \sum_{s \in \{saut\}_i, s \neq i \neq j} \tilde{y}_{is}^{\alpha\nu} \langle \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \rangle (\delta \mu_s^\alpha - \delta \mu_i^\alpha) \\ &- \beta \tilde{y}_{ij}^{\alpha\beta} c^\gamma c^\beta c^\alpha c^\nu \sum_{k \neq i} \tilde{y}_{jk}^{\beta\gamma} \tilde{y}_{ik}^{\alpha\gamma} \sum_{s \in \{saut\}_i \neq j} \tilde{y}_{is}^{\alpha\nu} \tilde{y}_{js}^{\beta\nu} \tilde{y}_{ks}^{\gamma\nu} \langle \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \rangle (\nu_{ik}^{\alpha\gamma} - \nu_{sk}^{\alpha\gamma}) \\ &+ \beta \text{conjugate}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

pour le second moment, où $\{saut\}_i$ est l'ensemble des sites accessibles par un saut unique de la lacune à partir du site i , $\beta \text{conjugate}$ est un terme identique pour lequel on substitue α et β et i et j .

Similairement l'équation de point s'écrit :

corrélations, ce qui permet de simplifier l'équation 3.69 :

$$\sum_{k \neq i} (\tilde{y}_{jk}^{\beta\gamma} - 1) \sum_{s \in \{\text{saut}\}_i} \tilde{y}_{is}^{\alpha\nu} \langle \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \rangle (\nu_{ik}^{\alpha\gamma} - \nu_{sk}^{\alpha\gamma}) = 0 \quad (3.70)$$

Dans la limite diluée, $\tilde{y}_{jj}^{\alpha\alpha} \rightarrow \infty$. L'équation précédente se simplifie alors agréablement en :

$$\sum_{s \in \{\text{saut}\}_i} \tilde{y}_{is}^{\alpha\nu} \langle \hat{w}_{is}^{\alpha\nu} \rangle (\nu_{ij}^{\alpha\gamma} - \nu_{sj}^{\alpha\gamma}) = 0. \quad (3.71)$$

Une telle équation est particulièrement plaisante dans le cas où un seul type de saut atomique est possible. Les corrélations de paire cessent alors d'intervenir et une matrice de projection unique qui ne dépende que de la structure cristalline peut être calculée. Cette matrice permet ensuite d'étendre les interactions effectives pour tout jeu d'interactions ou toute température désirée. Elle peut être obtenue aisément par une procédure récurrente exploitant l'équation précédente. Dans le cas concentré, obtenir une telle équation n'est possible qu'à condition de négliger $\tilde{y}_{jk}^{\alpha\beta} - 1$. Rien ne permet *a priori* de justifier une telle opération, mais une telle approximation demeure *a priori* préférable à une troncature complète des interactions effectives et peut fournir une base de travail.

L'approche de Koiwa [95] ne permet de résoudre le problème infini dans l'approximation de paire que dans la limite diluée et uniquement pour le terme L_{BB} . La présente dérivation permet d'obtenir une solution exacte dans la limite diluée pour l'ensemble des termes de la matrice d'Onsager, et une expression approchée dans le cas concentré. Comme il a été montré précédemment, un calcul tronqué aux interactions effectives les plus courtes suffit dans certains cas à obtenir un accord quantitatif entre résultats. Lorsque la convergence est plus difficile, le présent calcul permet d'obtenir facilement une expression de la limite pour des interactions effectives allant jusqu'à l'infini. Un tel développement n'a cependant pas encore été intégré au code de calcul SCMF.

3.3.3 Conclusion

L'étude de la convergence du calcul des corrélations cinétiques a été effectuée ici pour des alliages en interaction de sites premiers voisins dans la limite diluée. Elle permet de montrer la prudence nécessaire afin de prédire le comportement cinétique d'un alliage. Ainsi, pour prédire un effet d'entraînement dans un alliage FCC, un raisonnement uniquement basé sur le rapport $\frac{w^3}{w^1}$ est caduque dès que sont pris en compte les effets au-delà de la première coquille. La présence d'un effet d'entraînement a été interprété dans certains cas comme dû déplacement de la lacune sur une orbite plus lointaine que celle des sites premiers voisins. D'autre part elle a permis de montrer l'importance des fréquences d'attaque dans le calcul des propriétés cinétiques d'un alliage. Une étude *ab initio* de la cinétique qui ne prenne pas en compte les différences entre fréquences d'attaques apparaît ainsi incapable de prédire le comportement cinétique aux températures usuelles d'utilisation des matériaux.

3.4 Application de modèles cinétiques avancés à des alliages réels

Maintenant que les capacités et limites du calcul SCMF ont été mises en évidence, la méthode peut être appliquée à des systèmes qui étaient auparavant hors de portée des calculs analytiques. Le présent chapitre présente deux directions d'application, tout d'abord vers des structures déjà connues, telles les structures BCC ou FCC, mais où la portée des interactions interatomiques est étendue, puis vers des structures cristallines à plus faible symétrie, tel le cas de l'alliage Ni(Si) sous contrainte.

3.4.1 Au-delà des interactions entre sites premiers voisins

Le modèle à 5 fréquences décrit le mécanisme lacunaire de diffusion pour un système où l'Hamiltonien est restreint à des interactions de paire entre sites premiers voisins. Cependant des jeux d'interactions plus complexes sont généralement nécessaires pour décrire les propriétés d'un alliage, et ces derniers peuvent être évalués par les calculs DFT. Ces derniers montrent souvent que l'interaction des paires lacune-soluté séparées d'une distance de 3e ou 4e voisin n'est pas négligeable face aux interactions de premier voisin, comme c'est le cas dans [145] par exemple. Pour des interactions au-delà de la distance premier voisin, aucun calcul n'est disponible dans la littérature pour obtenir l'ensemble de la matrice d'Onsager avec toutes les fréquences de saut impliquées : pour un système avec des interactions entre sites premiers et seconds voisins, Okamura *et al* propose un modèle simplifié, où les fréquences $w_{12\infty}^3$ et $w_{11\infty}^3$ sont considérées égales à w^0 , et aucun modèle plus complet n'est disponible.

En conséquence, alors que les calculs *ab initio* sont susceptibles de fournir des données très riches, elles ne pouvaient jusqu'à présent être exploitées à leur plein potentiel. En pratique ce n'est souvent qu'à la lumière du modèle à 5 fréquences que les propriétés cinétiques étaient évaluées. Pour palier à cette faiblesse, la méthode SCMF a donc été appliquée à un alliage FCC et BCC avec interactions jusqu'aux troisièmes voisins afin d'utiliser au mieux les données issues de calculs DFT. Dans un premier temps l'ensemble des fréquences impliquées dans la cinétique d'un alliage FCC et BCC est présenté, ainsi que les calculs SCMF correspondants. Ces résultats sont ensuite appliqués à des alliages FCC dilués spécifiques, dont les fréquences de saut ont été obtenues par calcul DFT. Enfin, les résultats SCMF sont comparés aux résultats Monte Carlo pour l'alliage Fe-Cu qui a été paramétré à partir de calculs DFT.

3.4.1.1 Fréquences mises en jeu

Avec des interactions aux troisièmes voisins, un ensemble de 16 fréquences interviennent dans le calcul de la matrice d'Onsager pour un alliage FCC :

$$\begin{aligned}
 &w_1^0, \quad w_1^2, \\
 &w_{111}^1, \quad w_{121}^1, \quad w_{112}^1, \\
 &w_{131}^1, \quad w_{113}^1, \quad w_{133}^1, \quad w_{123}^1, \quad w_{132}^1, \\
 &w_{1\infty 1}^3, \quad w_{1\infty 2}^3, \quad w_{1\infty 3}^3, \\
 &w_{11\infty}^4, \quad w_{12\infty}^4, \quad w_{13\infty}^4.
 \end{aligned} \tag{3.72}$$

L'extension de la portée des interactions induit une augmentation du nombre d'évènements de type 1, où la lacune tourne autour du soluté. Les contraintes géométriques expliquent quant à elles l'absence de fréquences telles que w_{122}^1 ou w_{133}^1 .

Dans le cas de la structure BCC, des fréquences de type 1 apparaissent avec l'extension des interactions, mais la plus faible coordinence de la structure limite leur nombre. Un total de 12 fréquences sont donc nécessaires :

$$\begin{aligned}
 &w_1^0, \quad w_1^2, \\
 &w_{121}^1, \quad w_{112}^1, \quad w_{131}^1, \quad w_{113}^1, \\
 &w_{1\infty 1}^3, \quad w_{1\infty 2}^3, \quad w_{1\infty 3}^3, \\
 &w_{11\infty}^4, \quad w_{12\infty}^4, \quad w_{13\infty}^4.
 \end{aligned} \tag{3.73}$$

La méthode SCMF a été appliquée jusqu'à la deuxième coquille pour des interactions aux troisièmes voisins, correspondant aux sites allant jusqu'aux troisièmes voisins des sites troisièmes voisins. Ceci correspond à 21 classes de symétries pour la structure FCC et 14 pour la structure BCC. Les éléments de calculs de l'équation 3.49 correspondants sont détaillés en annexe C pour le lecteur intéressé.

3.4.1.2 Application aux alliages Ni(Cr) et Ni(Fe)

Nous nous intéressons à nouveau aux alliages à base de nickel [145] qui ont été utilisés précédemment pour illustrer l'effet du nombre de classes de symétrie considéré (cf. section 3.3.2.2). Les interactions entre les impuretés de fer ou de chrome et les lacunes calculées par DFT sont importantes pour ces systèmes, et ce jusqu'à des distances de troisième ou quatrième voisin (cf : tableau 3.6). Tucker *et al.* ont calculé pour ces alliages un ensemble de 9 fréquences, fournissant des données bien au-delà de ce qui est exploitable avec le modèle à 5 fréquences mais qui sont susceptibles d'être exploitées par un modèle plus élaboré.

Ces 9 fréquences ont fourni une base de travail pour paramétrer un modèle à 16 fréquences. Concernant les 7 fréquences inconnues, des barrières de migration supplémentaires ont dû être construites pour les compléter. Ces dernières correspondent à des évènements de type 3 ou 4. Une idée attractive est de considérer ces barrières comme égales à celles d'un atome de la matrice dans un environnement sans soluté à portée d'interaction. Cependant elle ne permet pas de respecter le

bilan détaillé. Une autre approche consiste à considérer que la barrière de migration peut être décomposée en deux termes :

$$E_{mig} = E_{col} - E_0, \quad (3.74)$$

où E_{col} est l'enthalpie totale de la configuration au point col et E_0 l'enthalpie totale en position d'équilibre de l'état initial. L'impact du déplacement d'un atome d'une position d'équilibre vers le point col peut être considéré comme ne modifiant que localement l'énergie, ce qui permet de réduire cette différence à une différence d'enthalpies locales.

Dans ce contexte, il a été choisi de considérer pour les barrières manquantes une enthalpie locale de point col constante. Cette approximation est simpliste : si elle était appliquée aux fréquences de type 1 qui sont toutes elles disponibles, les barrières de migration des fréquences w_{111}^1 et w_{121}^1 devraient être égales, ce qui n'est pas le cas d'après les calculs DFT. Une telle approximation permet néanmoins de construire un jeu de 16 fréquences compatibles avec les 9 fréquences calculées en DFT qui sont présentées dans le tableau 3.5. Elle peut aussi se résumer à considérer que toutes les fréquences de type 4 ont la même barrière, et que les barrières des fréquences de type 3 s'adaptent pour vérifier le bilan détaillé. Afin que toutes les barrières vérifient exactement le bilan détaillé, certaines barrières connues ont aussi été marginalement altérées.

type de transition	Ni-Cr barrière de migration(eV)	Ni-Fe barrière de migration(eV)
w_1^0	1.09	1.09
w_{111}^1	0.98	1.13
w_{112}^1	1.05	1.068
$w_{121}^1 (d)$	1.018	1.065
w_{113}^1	1.053	1.066
w_{131}^1	1.044	1.072
$w_{132}^1 (ad)$	1.076	1.075
$w_{123}^1 (a)$	1.053	1.066
$w_{133}^1 (a)$	1.053	1.066
w_1^2	0.83	0.97
$w_{1\infty 1}^3 (d)$	1.057	1.069
$w_{1\infty 2}^3 (ad)$	1.089	1.072
$w_{1\infty 3}^3 (ad)$	1.066	1.063
$w_{11\infty}^4$	1.138	1.108
$w_{12\infty}^4 (a)$	1.138	1.108
$w_{13\infty}^4 (a)$	1.138	1.108

TABLE 3.5 – Barrières de migration pour les 16 fréquences d'un modèle d'interaction au troisième voisin. Fréquences extraites de [145], modifiées afin de respecter le bilan détaillé (notée d) et complétées en considérant une énergie de point col constante (notée a).

Distance (voisin)	Cr (eV)	Fe (eV)
1 ^{er}	0.045	0.017
2 nd	0.013	0.014
3 ^{eme}	0.036	0.023
4 ^{eme}	-0.036	-0.022
5 ^{eme}	0.011	0.008
6 ^{eme}	-0.002	0.000

TABLE 3.6 – Energies de liaison lacune-soluté dans une matrice de Nickel, d'après [145].

Ces fréquences ont ensuite été exploitées dans un calcul à 21 classes de symétrie qui est comparé au même calcul réalisé avec seulement les 5 fréquences effectives proposées par *Tucker*, toujours dans un calcul à 21 classes de symétries. Ces calculs sont présentés en figure 3.16 et 3.17, où est tracé le vent de lacune pour les deux systèmes. On constate que le comportement qualitatif du vent de lacune obtenu avec 5 et 16 fréquences est identique dans le cas de Ni-Cr, où un effet d'entraînement est perceptible à toute température. En revanche dans le cas de Ni-Fe, l'effet d'entraînement qui apparaît à basse température avec le modèle à 5 fréquences disparaît avec le modèle à 16 fréquences.

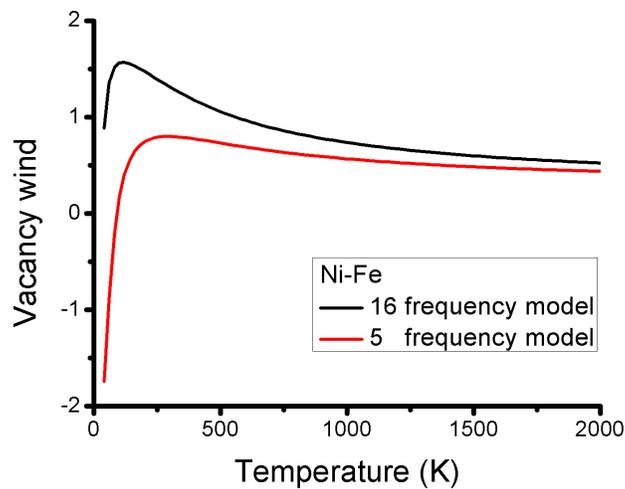


FIGURE 3.16 – Vent de lacune calculé avec 21 classes de symétrie pour l'alliage Ni(Fe) avec 5 fréquences effectives (en rouge) et 16 fréquences (en noir).

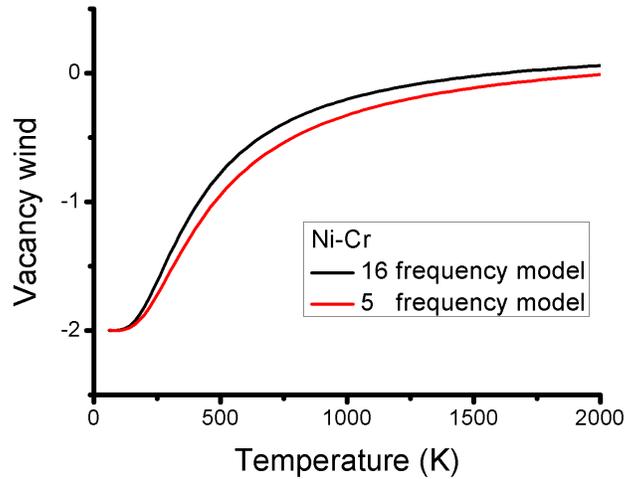


FIGURE 3.17 – Vent de lacune calculé avec 21 classes de symétrie pour l’alliage Ni(Cr) avec 5 fréquences effectives (en rouge) et 16 fréquences (en noir).

3.4.1.3 Application à l’alliage Fe(Cu)

Dans une philosophie de transfert d’échelle, F. Soisson *et al.* ont développé à partir de calculs DFT un jeu d’interactions atomiques en position d’équilibre et de col permettant de modéliser la diffusion de cuivre dans une matrice de fer [141]. Ces interactions ont été utilisées afin d’effectuer des simulations AKMC de cet alliage, parmi lesquelles une mesure de la matrice d’Onsager dans la limite diluée [140]. Ces simulations fournissent une excellente base de comparaison pour les calculs SCMF, avec notamment la présence d’un effet d’entraînement à basse température qui disparaît lorsque la température augmente.

Ces interactions, détaillées dans le tableau 3.7, ont donc été à leur tour utilisées pour construire les fréquences nécessaires au calcul SCMF de cette même matrice d’Onsager. Un calcul SCMF dans la limite diluée pour une structure BCC en considérant des interactions effectives jusqu’aux troisièmes voisins des troisièmes voisins a ainsi pu être effectué. La figure 3.18 présente ces résultats SCMF qui sont comparés avec les résultats de F. Soisson. Cette figure montre l’accord quantitatif entre les deux méthodes. Les effets de piégeage massif à basse température rendent difficiles les mesures AKMC de la matrice d’Onsager, induisant de très fortes barres d’erreur. Le temps de calcul par la méthode SCMF n’est quant à lui pas affecté par ce problème, qui affecte par contre le conditionnement de la matrice \bar{T} à inverser, augmentant au final l’erreur numérique. Un tel problème pourrait cependant être limité par l’approche analytique adoptée ici. Une inversion analytique de la matrice d’Onsager permet d’éviter un tel problème de conditionnement, mais requiert trop de mémoire vive dans la forme actuelle du code pour être utilisée.

Le code SCMF permet d'obtenir facilement ces mêmes propriétés cinétiques en fonction de la concentration, ce qui n'avait pas été réalisé par F. Soisson *et al.*. La figure 3.19 présente de tels calculs à une température de 2000K et montre qu'à haute température, le vent de lacune présente un minimum pour une concentration de 5%, mais qu'à aucune concentration un effet d'entraînement n'apparaît. Les mêmes restrictions, liées au conditionnement de la matrice \bar{T} s'applique malheureusement aussi au problème de l'alliage concentré, et limite l'exploration en concentration à plus basse température.

	1 st n.n.	2 nd n.n.
V^{AA}	-0.7782	-0.3891
V^{BB}	-0.6436	-0.3218
V^{AB}	$-0.65062709 - 7.83 \cdot 10^{-6}T$	$-0.34494255 - 3.92 \cdot 10^{-6}T$
V^{AV}	-0.191	-0.095
V^{BV}	-0.190	-0.190
V^{VV}	-0.000	0.000

TABLE 3.7 – Energies de liaison d'un alliage Fe(Cu) d'après [140].

type de transition	barrière de migration(eV)	fréquence d'attaque (THz)
w_1^0	0.68	5E3
w_{112}^1	0.65	5E3
$w_{121}^1(d)$	0.64	5E3
w_{113}^1	0.56	5E3
w_{131}^1	0.68	5E3
w_{132}^1	0.78	5E3
w_{123}^1	0.64	5E3
w_1^2	0.57	2E3

TABLE 3.8 – Barrières de migration et fréquences d'attaque dans l'alliage Fe(Cu) d'après [140].

3.4.1.4 Discussion

Les calculs Monte Carlo et SCMF effectué sur l'alliage Fe-Cu montrent un très bon accord quantitatif, qui permet de valider le pouvoir prédictif des calculs SCMF. Le travail d'extension des calculs de J. Tucker *et al* pour obtenir un modèle de fréquences cohérent avec des interactions au troisième voisin montre quant à lui que de telles interactions ont un effet non négligeable sur la cinétique, même dans une prise en compte *a minima* comme celle qui a été effectuée, où il a été supposé qu'elles n'affectaient pas les positions de col. L'utilisation d'un modèle réduit de fréquences de saut effectives basé sur des barrières moyennes est donc à proscrire au profit d'une prise en compte de toutes les barrières avec un modèle adapté. Dans le cas d'alliages avec des interactions au-delà du premier voisin, la méthode SCMF

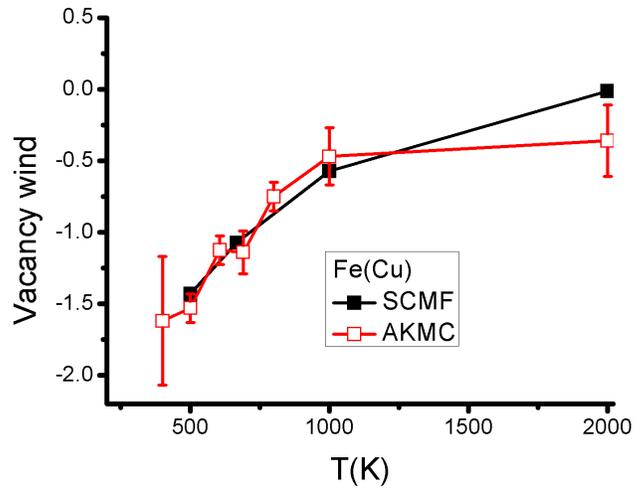


FIGURE 3.18 – Vent de lacune obtenu par simulation AKMC (d'après F.soisson, [140]) et par calcul SCMF dans la limite diluée avec 21 classes de symétries.

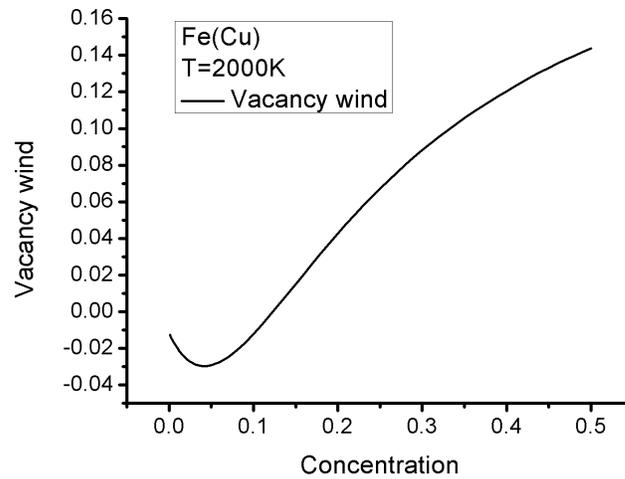


FIGURE 3.19 – Vent de lacune à 2000K obtenu par calcul SCMF avec 21 classes de symétries en fonction de la concentration.

et le code développé fournissent donc un outil fiable et rapide pour l'exploration des propriétés cinétiques d'un alliage. Cet outil est d'autant plus appréciable que dans les cas où les effets de piégeage sont importants, les simulations AKMC sont

particulièrement lourdes à mettre en oeuvre.

3.4.2 Alliage Ni(Si) sous contrainte

La dérivation de la matrice d'Onsager par la méthode SCMF présentée en section 3.2.1 met en évidence la capacité de la méthode à traiter la question des structures cristallines anisotropes. Cette méthode a été généralisée aux structures dont l'anisotropie ne provient pas de la présence d'un motif mais du réseau de Bravais considéré. Une telle anisotropie peut apparaître notamment lorsqu'une structure cubique est soumise à une contrainte. La structure FCC originellement isotrope peut devenir anisotrope dans un tel cas : elle adopte une structure tétragonale sous une contrainte biaxiale, et monoclinique sous une contrainte de cisaillement. L'effet d'une contrainte biaxiale sur la structure FCC a été étudié avec la méthode SCMF. Dans un premier temps, l'effet d'une telle contrainte sur le modèle cinétique sera présenté. La méthode SCMF sera ensuite appliquée à l'alliage Ni(Si) soumis à une telle contrainte, dont les fréquences sont paramétrées sur des calculs DFT.

L'effet d'une contrainte de cisaillement sur l'alliage Ni(Si) a aussi été considéré. Les calculs DFT effectués [102] dans un tel cas montrent cependant un effet négligeable de la contrainte sur les barrières de migration. En conséquence, bien qu'un tel problème peut être traité par calcul SCMF, la question ne sera pas abordée dans le présent document.

3.4.2.1 Modèle cinétique d'une structure FCC soumise à une contrainte biaxiale

Dans le cas d'une contrainte biaxiale, les paires de sites initialement situés à une distance premier voisin dans la structure FCC originale sont alors divisées en deux groupes distincts, devenant premiers et seconds voisins : dans le cas d'une compression biaxiale, les 4 sites dans le plan de la contrainte demeurent premiers voisins, tandis que les 8 autres deviennent des seconds voisins (cf. figure 3.20). Ainsi deux distances de saut différentes sont à présent à considérer.

Une levée de dégénérescence des barrières de migration des sauts atomiques se produit aussi. Avec un modèle d'interactions au premier voisin, les 5 sauts de la structure FCC se divisent alors en 15 sauts différents à chacun desquels est associé une fréquence différente *a priori*. Ceci est illustré sur la figure 3.21.

Ces jeux de fréquences peuvent ensuite être utilisés pour des calculs SCMF dans le formalisme anisotrope présenté en section 3.2.1.

Des calculs *ab initio* ont été réalisés par V. Manga *et al.* [102] afin de mesurer l'effet de telles contraintes sur les probabilités de saut. Les détails à ce sujet peuvent être trouvés en annexe G. Une déformation biaxiale à volume constant a été appliquée au cristal, qui est décrite par le tenseur :

$$\bar{\delta} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta/2 \end{pmatrix} \quad (3.75)$$

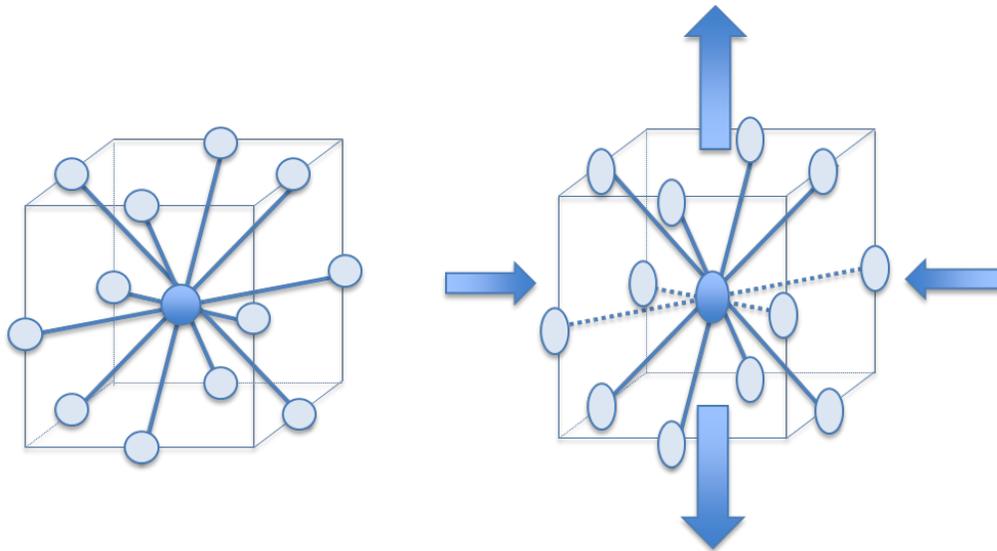


FIGURE 3.20 – Levée de dégénérescence des distances interatomiques dans un alliage FCC sous une contrainte biaxiale : les 12 sites premiers voisins de la structures FCC sont divisés en 4 sites premiers voisins (lignes pointillées) situés dans le plan normal à l'axe de la contrainte principale et 8 sites second voisins (lignes continues).

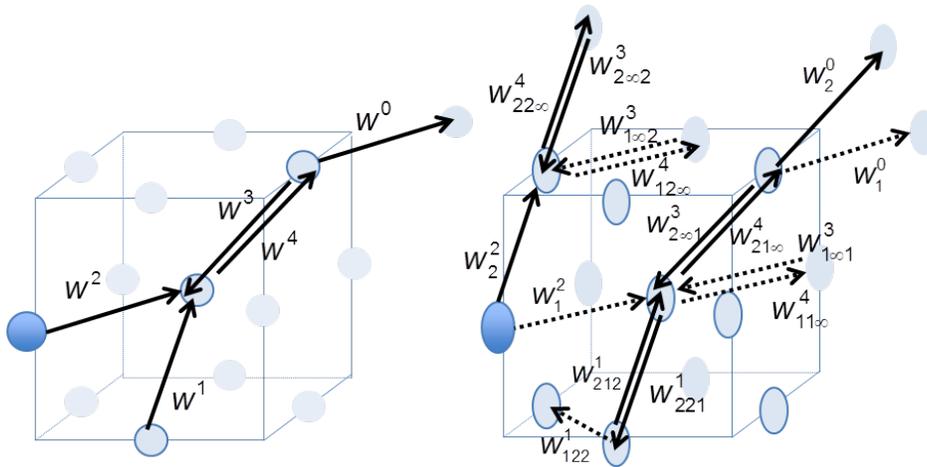


FIGURE 3.21 – Levée de dégénérescence des fréquences atomiques dans un alliage FCC avec interactions de sites premiers voisins sous une contrainte biaxiale. Sous contrainte, les 5 fréquences de la structure FCC sont divisées en 15 fréquences différentes.

Et les calculs effectués pour une déformation axiale relative de ± 0.01 . En l'absence de contrainte, cet alliage présente des interactions de seconds voisins très faibles par rapport aux interactions entre sites premiers voisins. L'application de contraintes modifie peu cette propriété, comme il peut être constaté sur le tableau 3.9 où les énergies de liaison sont calculées selon la convention : $2E_{liaison} = 2E_{VB} - E_V - E_B$. Les interactions au-delà des sites initialement premiers voisins ont donc été négligées dans les calculs SCMF, ce qui a permis de restreindre le nombre de fréquences requises à 5 fréquences en l'absence de contrainte et 15 avec. Les fréquences d'attaque étant les données les plus coûteuses à obtenir en terme de temps de calcul, l'effet des contraintes sur ces dernières a été négligé pour le présent travail.

déformation	1 st n.n.	2 nd n.n.	3 rd n.n.	4 th n.n.
$\delta = 0$		-0.125		-0.012
$\delta = -0.01$	-0.124	-0.123	-0.020	0.005
$\delta = +0.01$	-0.123	-0.125	-0.027	-0.005

TABLE 3.9 – Energies de liaison Si-V dans un alliage Ni(Si), au repos et sous contrainte biaxiale d'après [102]. Les sites premier voisin de la structure FCC sont divisés en sites premier et second voisin sous l'influence de la contrainte, tandis que les sites second voisin sont divisés entre troisième et quatrième voisin.

L'utilisation d'une déformation relativement importante est rendue nécessaire afin d'assurer aux calculs *ab initio* une précision suffisante sur l'effet de la contrainte pour estimer les barrières de migration. En contrepartie la linéarité du comportement des barrières énergétiques avec la contrainte n'est pas assurée. La comparaison des pentes entre les mesures à des déformations de $+0.01$ et -0.01 permet de vérifier cette propriété. En effet, les fréquences sont associées 2 à 2, et les sensibilités à la déformation de deux fréquences associées doivent être identiques⁴. La différence de pente entre fréquences associées demeurant limitée à un ordre de 1/10, de telles comparaisons montrent que les barrières répondent linéairement à la déformation dans ce domaine⁵.

La linéarité du comportement du cristal avec la déformation implique de même une symétrie macroscopique des propriétés de diffusion. On peut écrire la matrice d'Onsager d'un cristal soumis à un tenseur de déformation infinitésimal $\bar{\delta}$ sous la forme :

$$L_{\alpha\beta}^{n,m} = \sum_{k,p} \frac{\partial L_{\alpha\beta}^{n,m}}{\partial \delta_{k,p}} \delta_{k,p} + O(\delta) \quad (3.76)$$

4. La nomenclature utilisant la longueur des liaisons, les fréquences sont associées en permutant les indices de valeur 1 et 2.

5. Il faut noter l'exception de w_{123}^4 pour une déformation de -0.01 , ainsi que sa contrepartie w_{213}^4 pour une déformation de $+0.01$ et les fréquences w^3 respectivement associées, w_{132}^3 et w_{231}^3 , où un rapport de pente de 1 à 10 apparait entre les déformations positives et négative. Cette barrière a par ailleurs été calculée selon un saut de la lacune depuis un site troisième voisin vers un site premier voisin, contrairement aux autres, où un saut depuis un site second voisin vers un site premier voisin a été employé. Cette différence de comportement peut ainsi s'expliquer aussi par la présence d'une interaction entre sites troisièmes voisins plutôt que par un effet non linéaire.

où n est la direction de diffusion et m est celle du gradient de potentiel chimique. La structure FCC avant déformation étant isotrope, la matrice d'Onsager et ses dérivées par rapport à la déformation doivent respecter une telle symétrie. Ceci implique notamment :

$$\forall n, m, k, \quad \exists C \in \mathbb{R} / \forall R \in \{Rotations\} \quad \frac{\partial L_{\alpha\beta}^{R(n),m}}{\partial \delta_{R(k),k}} = C. \quad (3.77)$$

Cette propriété implique dans le cas de la déformation biaxiale volumétrique décrite équation 3.75 de termes δ_{ij} que :

$$\sum_{i,j} \frac{\partial L_{\alpha\beta}^{1,m}}{\partial \delta_{ij}} + \frac{\partial L_{\alpha\beta}^{2,m}}{\partial \delta_{ij}} + \frac{\partial L_{\alpha\beta}^{3,m}}{\partial \delta_{ij}} = 0. \quad (3.78)$$

Cette simple relation implique en pratique un nombre important de contraintes sur les valeurs des fréquences de saut. Un préliminaire est qu'elle doit être vérifiée par la matrice d'Onsager hors corrélations, i.e. $\{l_\alpha^0\}$, et ce à toute température⁶. Un développement limité des fréquences de saut au premier ordre en fonction de la déformation fait réapparaître les fréquences du cristal isotrope dans cette équation et aboutit aux relations :

$$\begin{aligned} & w^0(3 - \beta(\alpha_1^0 + 2\alpha_2^0)\delta) \\ & + w^4(21 - \beta(3\alpha_{113}^4 + 4\alpha_{123}^4 + 4\alpha_{213}^4 + 10\alpha_{223}^4)\delta) \\ & + w^1 \frac{w^4}{w^3} (6 - \beta(4\alpha_{212}^4 + 2\alpha_{122}^4 + 6B_2)\delta) = 0 \\ & w^2 \frac{w^4}{w^3} (3 - \beta(\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2 + 2B_2 + B_1)\delta) = 0, \end{aligned} \quad (3.79)$$

où les barrières de migration sont écrites $E_{xyz}^d = E^d + \alpha_{xyz}^d \delta + o(\delta)$ ce qui implique que $w_{xyz}^d = w^d(1 - \beta\alpha_{xyz}^d \delta + o(\delta))$ et où la probabilité de paire soluté lacune s'écrit $y_i = \frac{w^4}{w^3}(1 + B_i \delta + o(\delta))$, et où les fréquences sont écrites pour une déformation δ négative. Le bilan détaillé implique quant à lui que :

$$\forall x, \quad B_i = \alpha_{xi\infty}^4 - \alpha_{x\infty i}^3. \quad (3.80)$$

Enfin, que de telles relations soient valables pour toute température et concentration implique que :

$$\begin{aligned} 3\alpha_{113}^4 + 4\alpha_{123}^4 + 4\alpha_{213}^4 + 10\alpha_{223}^4 &= 0 \\ 4\alpha_{212}^4 + 2\alpha_{122}^4 + 6B_2 &= 0 \\ \alpha_1^0 + 2\alpha_2^0 &= 0 \end{aligned} \quad (3.81)$$

Un jeu de fréquences respectant ces relations peut être construit à partir des moyennes des coefficients α obtenus pour les déformations positive et négative. Il

6. Il suffit pour cela de considérer la formule d'Einstein $L_{ij} = \frac{\langle R_i R_j \rangle}{6t}$ dans la limite $t \rightarrow 0$

est présenté dans le tableau 3.10. Ces fréquences ont été construites en utilisant tout d'abord les relations entre fréquences de type 0 et de type 4, puis la relation reliant les fréquences de type 1 pour déterminer les sensibilités des énergies de liaison à la déformation. Cette donnée a ensuite permis de déterminer les fréquences de type 2 à l'aide de la relation les reliant et d'associer les fréquences de type 3 à celles de type 4. Le choix des liaisons de type 1 pour déterminer les sensibilités des énergies de liaison est arbitraire. Des liaisons 4 et 3 auraient aussi bien pu être choisies. Un tel choix permet cependant d'obtenir une donnée indépendante des énergies d'interactions au-delà des sites premiers voisins (de la structure FCC originale), l'atome de Si étant situé avant et après le saut dans ce voisinage. Le poids de l'ajustement des fréquences w^4 à été porté sur les fréquences montrant une non linéarité marquée.

type de saut	Fréquence d'attaque (THz)	barrière de migration (eV)
w_1^0	1.257	0.962
w_2^0	1.257	1.175
w_{122}^1	5.558	0.9225
w_{212}^1	5.558	1.117
w_{221}^1	5.558	1.1185
w_1^2	6.339	0.803485
w_2^2	6.339	1.004
$w_{1\infty 1}^3$ (db)	11.06	1.147652
$w_{1\infty 2}^3$ (db)	11.06	1.135667
$w_{2\infty 2}^3$ (db)	11.06	1.358167
$w_{2\infty 1}^3$	11.06	1.344777
$w_{11\infty}^4$	20.83	1.0235
$w_{12\infty}^4$ (l)	20.83	1.0115
$w_{22\infty}^4$	20.83	1.234
$w_{21\infty}^4$ (l)	20.83	1.220625

TABLE 3.10 – Fréquences d'attaque et barrières de migration linéarisées d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = -0.01$. Les barrières de migration des fréquences notée (db) (resp(l)) ont été modifiées au-delà de l'erreur attendue pour de tels calculs *ab initio* afin de respecter le bilan détaillé (resp. les conditions de linéarité).

La vérification des conditions de linéarité pour la partie non corrélée de la matrice d'Onsager ne constitue qu'une condition nécessaire et n'assure pas a priori qu'elles le soient pour la partie corrélée. L'évolution de la matrice d'Onsager avec la contrainte a été calculée comme illustré en figure 3.22. Les pentes pour une diffusion dans la direction normale à la contrainte ont été mesurées numériquement à travers un calcul pour l'équivalent de 21 classes de symétries pour la structure FCC et à différentes températures. L'égalité 3.78 a été vérifiée avec un critère d'erreur inférieur à 1% sur la sensibilité à la déformation. Cette relation produit ainsi une vérification robuste de la cohérence du calcul SCMF.

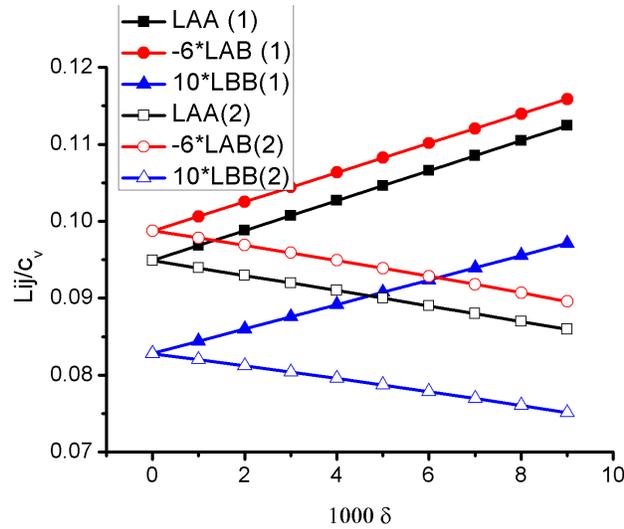


FIGURE 3.22 – Matrice d'Onsager de l'alliage Ni(Si) en fonction du stress dans le domaine linéaire pour une déformation positive dans la limite diluée pour une concentration $c_B = 10^{-4}$ et une température $T = 400K$. Le calcul a été fait avec 35 classes de symétrie. Le 1 désigne la direction de la déformation principale, le 2 une direction normale.

3.4.2.2 Effet d'une contrainte biaxiale sur la matrice d'Onsager de l'alliage Ni(Si)

Les calculs *ab initio* semblent montrer qu'un effet non linéaire important se produit pour des déformations de 1% pour certaines fréquences, comme il a été vu dans le paragraphe précédent.

Afin de décrire au mieux l'effet de fortes contraintes, un jeu de fréquences indépendant des relations de linéarité a été préféré à celui établi précédemment pour les faibles contraintes. Pour cela les valeurs *ab initio* ont donc été altérées seulement afin de satisfaire le bilan détaillé, qui est nécessaire notamment pour obtenir une matrice d'Onsager symétrique.⁷ Les détails concernant ces fréquences peuvent être trouvés en annexe G.

Le vent de lacune de l'alliage Ni(Si) isotrope a déjà été présenté en l'absence de contrainte figure 3.14. Il est caractérisé par un effet d'entraînement à toute température. Les figures 3.23 et 3.24 montrent quant à elles l'effet de l'application d'une contrainte biaxiale sur le vent de lacune de ce système.

On peut y constater qu'une déformation positive n'affecte guère le rapport L_{AB}/L_{BB} . Dans le cas d'une déformation négative l'impact des contraintes est par contre beaucoup plus notable : au-delà d'un certain niveau de déformation, le

7. Le bilan détaillé est globalement respecté par les calculs DFT, à l'erreur numérique près. Une application plus stricte du bilan détaillé est rendu nécessaire par le calcul des propriétés de diffusion.

comportement basse température change brutalement et l'effet d'entraînement disparaît. Cette transition cinétique peut être comprise en observant les valeurs des barrières de migration. A partir d'une déformation $\delta = -0.06$, la barrière de migration de l'évènement $w_{12\infty}^4$ ⁸ devient inférieure à tous les évènements de type w^1 . Une température suffisamment basse permet alors de voir cet évènement d'association dominer et annihiler l'effet d'entraînement en permettant à la lacune de s'échapper de la première orbite. D'autre part, comme les autres évènements de type w^4 présentent une barrière de migration plus élevée que celle de la lacune dans la matrice pure, elle n'est pas non plus prisonnière de l'orbite lointaine, ce qui détruit l'effet d'entraînement.

3.4.2.3 Conclusion

L'exemple de l'alliage Ni(Si) sous contrainte biaxiale montre la capacité des calculs SCMF à tenir compte des effets d'anisotropie sur les propriétés de migration. Les calculs SCMF ont permis de mettre en évidence une transition cinétique à basse température contrôlée par le champ de contrainte. L'alliage Ni(Si) change alors abruptement de comportement lorsque qu'il est comprimé dans une direction, les atomes de soluté partant en sens inverse sous l'effet du vent de lacune lorsque la déformation est suffisamment élevée. Cet effet est susceptible d'influer sur la précipitation induite au voisinage de défauts comme des dislocations par exemple pouvant créer de fortes déformations locales. Une dislocation coin générant un champ de contrainte de signe variable de part et d'autre de sa position, elle est alors susceptible de causer une accumulation locale d'atomes de soluté dans son voisinage sous l'effet d'un courant de lacunes. En effet les atomes de soluté peuvent être drainés vers elle par le courant de lacune allant vers la dislocation d'un côté, tandis que de l'autre côté, la contrainte étant inverse, les lacunes quittant la dislocation repousseraient aussi les atomes de soluté vers elle.

Des résultats *ab initio* récents [102] indiquent cependant qu'une interaction non négligeable a lieu entre soluté et lacune en position de troisième voisin. Une telle interaction est susceptible de remettre en cause les propos précédents. Cependant, elle montre aussi l'utilité d'avoir à sa disposition un outil versatile pour calculer les propriétés cinétiques, les simulations Monte Carlo se faisant de plus en plus lentes lorsque la portée des interactions augmente.

8. Cet évènement étant un de ceux dont la barrière de migration montre la plus forte non linéarité, la valeur du seuil de $\delta = -0.06$ est sujette à caution. Cependant les deux comportements pour $\delta = 0$ et $\delta = -0.01$ ne sont pas soumis aux effets de cette approximation linéaire et une transition intervient donc nécessairement entre ces deux comportements. Cependant si cet effet devait être dû à une interaction entre sites troisièmes voisins, un tel raisonnement ne tient plus et l'on peut remettre en question l'existence de cette transition.

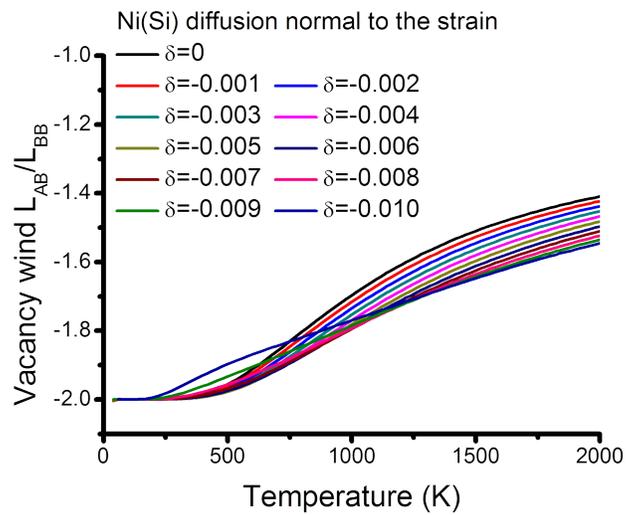
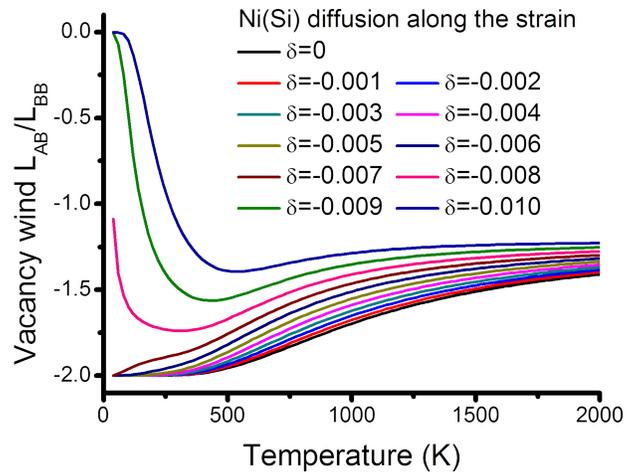


FIGURE 3.23 – Vent de lacune de l’alliage Ni(Si) sous déformation volumétrique biaxiale d’amplitude $\delta \leq 0$: à gauche selon l’axe c , à droite dans le plan basal.

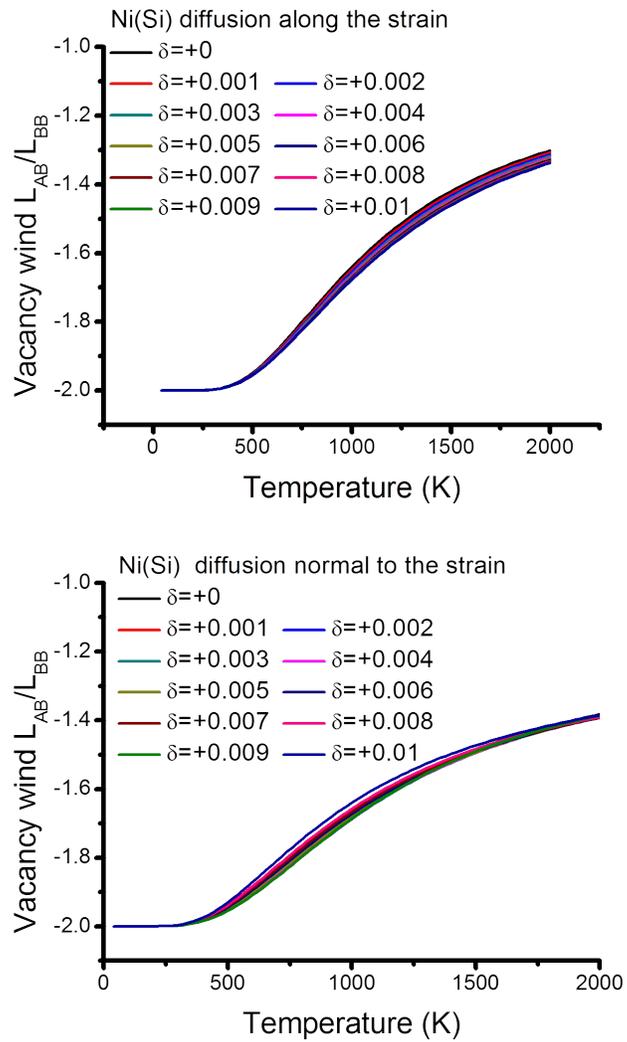


FIGURE 3.24 – Vent de lacune de l'alliage Ni(Si) sous déformation volumétrique biaxiale d'amplitude $\delta \geq 0$: à gauche selon l'axe c, à droite dans le plan basal.

Conclusion

A l'origine, ce travail a été conçu comme un prolongement des travaux de Bronchart *et al.* sur le développement de simulations en champ de phase quantitatives, où avait été abordée en particulier la prise en compte des effets de taille finie. L'objectif déclaré était double : d'une part il s'agissait de développer la contrepartie du champ de phase avec un algorithme de type Monte Carlo, et d'autre part de développer la modélisation des aspects cinétiques pour permettre une paramétrisation quantitative basée sur un mécanisme de diffusion réaliste à l'échelle atomique. Ces objectifs se sont concrétisés par le développement d'une méthode de simulation Monte Carlo Cellulaire Cinétique et d'un calcul systématique et automatisé de la matrice d'Onsager.

Ceci a permis d'aboutir aux résultats suivants :

Paramétrisation thermodynamique

Une méthode de paramétrisation de l'Hamiltonien cellulaire décrivant les propriétés thermodynamiques d'un alliage à l'échelle mésoscopique a été développée. Chaque point de la grille de simulation représente alors un nombre fini de sites atomiques regroupés dans une cellule. Il a été mis en évidence l'importance pour les plus petites cellules de la prise en compte des conditions aux limites lors de la paramétrisation. Une nouvelle méthode de détermination des interactions à l'échelle mésoscopique a été proposée. Cette méthode de paramétrisation s'est montrée capable de reproduire quantitativement les propriétés thermodynamiques telles que les largeurs d'interface ou le diagramme de phase d'un alliage. Elle a été appliquée à l'alliage fer-cuivre pour lequel un bon accord entre simulations Monte Carlo cellulaire et atomique a été obtenu sur ces mêmes propriétés thermodynamiques. Une extension du schéma de Widom a été développée pour calculer le potentiel chimique et l'énergie libre d'un système cellulaire. Elle a permis de vérifier l'accord pour un système de taille finie entre les énergies libres obtenues par calcul cellulaire et par calcul atomique, y compris dans la lacune de miscibilité.

Paramétrisation cinétique

Une paramétrisation des événements cinétiques à l'échelle mésoscopique a été obtenue par développement de l'équation maîtresse pour le mécanisme lacunaire de

diffusion lorsque des cellules quasi-infinies sont considérées. Un tel développement n'ayant pas été possible dans le cas d'une cellule de dimension finie, une approche phénoménologique a été employée pour proposer des jeux d'évènements à l'échelle mésoscopique capables de conduire à une description correcte des propriétés cinétiques à l'échelle macroscopique. Un effet de taille finie cinétique a ainsi pu être mis en évidence. Il a été expliqué par un modèle simple de dénombrement des configurations, ce qui a permis un accord quantitatif entre les calculs de la matrice d'Onsager par simulations Monte Carlo à l'échelle atomique d'une part et à l'échelle cellulaire d'autre part.

Simulations CKMC

Quelques simulations de processus hors équilibre par les méthodes CKMC et AKMC ont été réalisées et comparées. Ces résultats préliminaires montrent des cinétiques de dissolution de précipités en bon accord. En revanche, les simulations de précipitation montrent un large désaccord : les simulations CKMC apparaissent en avance sur les simulations AKMC. Cette germination accélérée pourrait s'expliquer par le fait que l'approximation d'équilibre local instantané utilisée néglige le temps nécessaire aux cellules pour s'équilibrer. Dans le cas de plus fortes sursaturations, où l'approximation de l'équilibre local perd en validité, l'écart entre simulations CKMC et AKMC s'accroît. Ce désaccord se manifeste aussi par une distribution des précipités très différente entre simulations AKMC et CKMC. Des précipités plus petits mais plus nombreux semblent se former dans les simulations CKMC que dans les simulations AKMC, bien que la solution solide semble quand à elle bien reproduite. Ceci qui pourrait être aussi s'expliquer par la répartition spatiale des interactions à l'échelle cellulaire qui sont restreintes aux cellules premières voisines.

Développement des méthodes de calcul de la matrice d'Onsager

La méthode SCMF a été généralisée afin de permettre un calcul plus systématique de la matrice d'Onsager associée à la diffusion par mécanisme lacunaire. Un formalisme permettant la prise en compte des effets d'anisotropie a été développé. Une nomenclature systématique des fréquences de saut a été introduite ainsi qu'un nouveau calcul des fréquences de saut moyennes dans le cas de l'alliage concentré.

Cette démarche a permis de mettre en évidence l'impact de la portée des interactions effectives sur la matrice d'Onsager. Dans le cas dilué, l'apparition d'un effet d'entraînement du soluté par la lacune dans les alliages FCC s'est révélée être une propriété courante. Alors qu'il était communément admis que pour un alliage où les interactions étaient limitées aux sites premiers voisins, l'effet d'entraînement était lié aux déplacements de la lacune de sites premiers voisins en sites premiers voisins de l'atome de soluté, un effet d'entraînement lié aux déplacements de la lacune autour du soluté sur une seconde orbite plus lointaine a été mis en évidence. Il a été aussi montré que l'impact des fréquences d'attaque était suffisant pour changer le comportement cinétique d'un alliage et que leur calcul s'avérait donc nécessaire pour une description fiable de la cinétique à partir de calculs *ab initio*.

Un code de calcul analytique a été développé pour permettre un calcul aisé et rapide de la matrice d'Onsager pour le mécanisme lacunaire. Ce code permet à l'heure actuelle de considérer toutes les structures cristallines dépourvues de motif. Dans le cas dilué, un calcul thermodynamiquement exact est possible, tandis que dans le cas concentré, un calcul basé sur une approximation de champ moyen et un modèle énergétique de liaisons coupées permet un calcul approché. Un tel code pourrait à terme fournir aux utilisateurs de simulations mésoscopiques un guide pour déduire leurs paramètres cinétiques des données *ab initio*. Plus généralement ce code prédit l'ensemble des propriétés cinétiques macroscopiques d'un alliage à partir des données énergétiques issues de calculs *ab initio*.

Application à des modèles d'alliages issus de calculs *ab initio*

Le calcul de la matrice d'Onsager a été appliqué à des alliages réels dont les fréquences d'échanges atome-lacune ont été obtenues par des calculs *ab initio*. Les calculs SCMF effectués pour l'alliage Fe-Cu se sont montrés en accord avec les résultats issus de simulations AKMC. Les applications aux alliages base nickel dilués Ni(Cr) et Ni(Fe) permettent de montrer l'importance de la prise en compte de l'ensemble des fréquences de saut en jeu lorsque des interactions sont notables au-delà des sites premiers voisins. Les interactions entre espèces sur sites seconds ou troisièmes voisins peuvent changer qualitativement le comportement cinétique d'un alliage, et une interprétation basée sur les résultats des seules interactions entre espèces sur ces sites premiers voisins paraît dangereuse. Enfin l'application à l'alliage Ni(Si) a permis d'illustrer la capacité des calculs SCMF à prendre en compte les effets d'anisotropie. Pour ce dernier, un important effet d'entraînement du silicium par la lacune dans la limite de l'alliage dilué est apparu. D'après les données *ab initio* actuellement disponibles, les calculs SCMF montrent qu'il est présent à toute température, mais qu'il est susceptible de disparaître lorsque le cristal est soumis à une déformation relative $\delta = 0.6\%$.

Perspectives

Les simulations CKMC préliminaires de problèmes de diffusion montrent des résultats particulièrement prometteurs. Ils permettent d'envisager des simulations de problèmes de diffusion complexes tels que la ségrégation induite sous irradiation. Pour mieux appréhender le domaine de validité de la méthode CKMC, une étude systématique des cinétiques de précipitation doit encore être entreprise. En particulier l'influence du rayon critique de nucléation doit être évaluée. Dans le cas de faibles sursaturations, la grande taille du germe critique étant susceptible de permettre une bonne reproduction de la germination par les simulations CKMC. L'introduction d'un champ auxiliaire permettant de décrire l'évolution d'un paramètre d'ordre local supplémentaire peut aussi être envisagé afin de prendre en compte le temps nécessaire à la mise à l'équilibre d'une cellule. En allant plus loin dans la même philosophie, un traitement complet des amas de soluté en présence dans une cellule

de grande taille peut être envisagée par dynamique d'amas. En alternant étapes de simulations CKMC et de dynamique d'amas dans une même simulation, la distribution hors équilibre des amas et les couplages de flux pourraient être simultanément obtenus.

La méthode CKMC peut facilement être modifiée pour permettre des simulations avec une taille de cellule pouvant s'adapter en fonction des besoins. Les premiers instants d'une telle simulation pourraient alors être simulés par la méthode AKMC. Des cellules de plus en plus grandes seraient ensuite utilisées au fur et à mesure que les phénomènes simulés le permettraient. Enfin la description à gros grain de la méthode CKMC permet d'introduire des phénomènes qu'une approche atomique peut difficilement traiter tel que l'effet d'un champ de déformation sur une microstructure (voir [146] par exemple). Ceci permettrait d'étudier des phénomènes tels que l'effet du changement de structure cristallographique d'un précipité ou la création d'interfaces incohérentes.

Les calculs SCMF de la matrice d'Onsager sont capables de prédire les propriétés cinétiques d'un alliage dans de nombreux cas. Lorsque les fréquences de saut sont très différentes, le code actuel a cependant montré ses limites, et une amélioration de ses capacités numériques serait nécessaire. D'autre part, les structures cristallines avec motif ne peuvent être prises en compte par la version actuelle du code. Dans la perspective de fournir un outil versatile, une telle amélioration est nécessaire. Enfin, notamment pour les applications aux matériaux pour le nucléaire, il doit être complété afin de prendre en compte le mécanisme de diffusion interstitiel.

Annexe A

Réduction à gros grains de l'équation maîtresse

Il est possible de procéder à une réduction à gros grains formelle de l'équation maîtresse qui puisse être simulée par un algorithme Monte Carlo. Le point de départ est donc l'équation maîtresse :

$$\frac{dP(\mathbf{n}, t)}{dt} = \sum_{\dot{\mathbf{n}}} w(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P(\dot{\mathbf{n}}, t) - \sum_{\dot{\mathbf{n}}} w(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})P(\mathbf{n}, t), \quad (\text{A.1})$$

où $w(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})$ est la probabilité par unité de temps de passer de la configuration atomique \mathbf{n} à la configuration atomique $\dot{\mathbf{n}}$ et $P(\dot{\mathbf{n}}, t)$ la probabilité que le système adopte une telle configuration à l'instant t . En réalisant la moyenne de cette équation sur l'ensemble $\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}$ des configurations atomiques \mathbf{n} qui vérifient une configuration mésoscopique \mathbf{N} on obtient :

$$\frac{dP(\mathbf{N}, t)}{dt} = \sum_{\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}} \sum_{\dot{\mathbf{n}}} w(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P(\dot{\mathbf{n}}, t) - \sum_{\dot{\mathbf{n}}} w(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})P(\mathbf{n}, t), \quad (\text{A.2})$$

où l'on a utilisé le fait que $\sum_{\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}} P(\mathbf{n}, t) = P(\mathbf{N}, t)$. Les termes de cette équation peuvent facilement être regroupés pour former une équation à gros grains :

$$\begin{aligned} \frac{dP(\mathbf{N}, t)}{dt} &= \sum_{\dot{\mathbf{N}}} \sum_{\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}} \sum_{\{\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}\}} w(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n})P(\dot{\mathbf{n}}, t) - w(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}})P(\mathbf{n}, t), \\ &= \sum_{\dot{\mathbf{N}}} P(\dot{\mathbf{N}}, t) \left(\sum_{\{\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}\}} P(\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}, t) \sum_{\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}} w(\dot{\mathbf{n}} \rightarrow \mathbf{n}) \right. \\ &\quad \left. - P(\mathbf{N}, t) \sum_{\{\mathbf{n}/\mathbf{N}\}} P(\mathbf{n}/\mathbf{N}, t) \sum_{\{\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}\}} w(\mathbf{n} \rightarrow \dot{\mathbf{n}}) \right) \\ &= \sum_{\dot{\mathbf{N}}} \left(P(\dot{\mathbf{N}}, t)W(\dot{\mathbf{N}} \rightarrow \mathbf{N}, t) - P(\mathbf{N}, t)W(\mathbf{N} \rightarrow \dot{\mathbf{N}}, t) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

où $W(\mathbf{N} \rightarrow \dot{\mathbf{N}}, t)$ est le taux de probabilité de transition de passer d'une configuration mésoscopique à une autre, et $P(\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}, t)$ la probabilité conditionnelle de trouver une configuration $\dot{\mathbf{n}}$ à l'instant t sachant la configuration mésoscopique $\dot{\mathbf{N}}$ à l'instant t . La dépendance en temps des taux de probabilité de transition provient de celle des probabilités conditionnelles $P(\dot{\mathbf{n}}/\dot{\mathbf{N}}, t)$. Pour être rigoureux, toutes les configurations mésoscopiques \dot{N} doivent être prises en compte dans le développement précédent. Ainsi les taux de transitions directs entre deux configurations mésoscopiques \mathbf{N} et $\dot{\mathbf{N}}$ qui diffèrent en plus de 2 points sont non nuls, à moins d'être indépendants. Par contre si une hypothèse d'équilibre local instantané est faite, la dépendance en temps des probabilités mésoscopiques de transition disparaît et seules des transitions d'échange entre cellules voisines sont à considérer. Une telle approximation peut être appropriée pour un problème de diffusion où la portée L des corrélations cinétique est finie et inférieure à la taille des cellules. On peut considérer de restreindre ces transitions à des échanges entre 2 cellules n et m voisines à l'échelle mésoscopique à condition que . Soit d la distance entre deux cellules voisines, on peut écrire les taux de transition sous la forme suivante tout en vérifiant le bilan détaillé :

$$W(\mathbf{N} \rightarrow \dot{\mathbf{N}}) = \frac{1}{d} W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^0 e^{\frac{\beta}{2}(H(\mathbf{N}) - H(\dot{\mathbf{N}}))}, \quad (\text{A.4})$$

où $W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^0$ est une fonction symétrique de ses deux variables. Dans un tel cas une transition $W(\mathbf{N} \rightarrow \dot{\mathbf{N}})$ est décrite par le transport d'une quantité α de n à m en échange d'une quantité γ de m à n . Cet échange entraîne une variation d'énergie $\mu_n^{\alpha\gamma} - \mu_m^{\alpha\gamma} = \mu_n^\alpha - \mu_n^\gamma - (\mu_m^\alpha - \mu_m^\gamma)$.

Si l'on effectue un développement au premier ordre en $\beta\nabla\mu$ on obtient ensuite :

$$\frac{dP(\mathbf{N}, t)}{dt} = - \sum_{\alpha\gamma} \sum_{\dot{\mathbf{N}}/\alpha\gamma} P(\mathbf{N}, t) \frac{1}{d} W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^0 \beta (\mu_n^{\alpha\gamma} - \mu_m^{\alpha\gamma}) \quad (\text{A.5})$$

Pour un système dans une configuration \mathbf{N} , le flux d'une cellule n à une cellule m de particule A s'écrit donc :

$$\begin{aligned} J_A &= - \sum_{\alpha/A} \sum_B \sum_{\gamma/B} N_A^{\alpha\gamma} W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^0 \beta \frac{1}{d} (\mu_n^{\alpha\gamma} - \mu_m^{\alpha\gamma}) \\ &= - \sum_B S L_{AB} \beta \nabla(\bar{\mu}) \\ &= - \sum_B \frac{V}{d^2} L_{AB} \beta \Delta(\bar{\mu}) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

où les sommes $\sum_{\alpha/A}$ sont effectuées sur les amas α contenant un atome de type A et $N_A^{\alpha\gamma}$ est le nombre d'atome A transporté et S est la surface de contact entre les deux cellules, V le volume cellulaire et d leur rapport. Dans le cas où seuls des échanges binaires ont lieu et où deux événements successifs sont décorrelés on obtient ainsi :

$$L_{AB} = W_{\mathbf{N}, \dot{\mathbf{N}}}^0. \quad (\text{A.7})$$

où \mathbf{N} et $\dot{\mathbf{N}}$ sont liées par l'échange d'une paire AB.

La perte de l'information locale lors de la réduction à gros grain fait perdre l'information sur la configuration de l'environnement direct des atomes se déplaçant. Or, dans un algorithme Monte Carlo, où les événements sont indépendants par définition, c'est cette information qui conduit aux corrélations cinétiques.

La démonstration proposée par Bronchart *et al.* [35] pour un mécanisme par échange direct. Dans une telle approche appliquée par exemple au cas du mécanisme lacunaire dans un alliage binaire A-B(V), seules des transitions $\alpha\gamma = AV$ ou $\alpha\gamma = BV$ sont possibles. Le terme de flux croisé qui décrit les corrélations cinétiques disparaît alors.

Annexe B

Correction des effets cinétiques de taille finie

Afin d'obtenir des taux de transition en accord avec la matrice d'Onsager pour des concentrations de l'ordre de $1/N_{tot}$, il est nécessaire de considérer une moyenne sur tout les états à deux cellules permettant la transition recherchée *et seulement eux*. Ceci amène à retirer la probabilité d'avoir une cellule "vide" des atomes supposés s'échanger. Dans une approximation de champ moyen de point, et pour des cellules contenant un nombre d'atome très supérieur à 1, les valeurs suivantes sont obtenue pour les transitions du modèle Double salto :

Pour un échange A-V

$$P_{AV}(i) = \frac{P_{AV}^0(i)}{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2N_{tot}-i-1}}, \quad (\text{B.1})$$

Pour un échange B-V

$$P_{BV}(i) = \frac{P_{BV}^0(i)}{1 - \left(\frac{1}{2}\right)^i}, \quad (\text{B.2})$$

Pour un échange AB

$$P_{AB}(i) = \frac{P_{AB}^0(i)}{\left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2N_{tot}-i-1}\right) \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^i\right)}, \quad (\text{B.3})$$

Pour un échange AV-BB

$$P_{BBAV}(i) = \frac{P_{BBAV}^0(i)}{\left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^i - \frac{i}{2N_{tot}} \left(\frac{1}{2}\right)^{i-1}\right) \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2N_{tot}-i}\right)}, \quad (\text{B.4})$$

Pour un échange BV-AA

$$P_{AABV}(i) = \frac{P_{AABV}^0(i)}{\left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2N_{tot}-i} - \frac{2N_{tot}-i}{2N_{tot}} \left(\frac{1}{2}\right)^{2N_{tot}-i-1}\right) \left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{2i}\right)}, \quad (\text{B.5})$$

$$P_{BAVV}(i) = \frac{P_{BAVV}^0(i)}{(1 - (\frac{2}{3})^i)(1 - (\frac{2}{3})^{3N_{tot}-i})}, \quad (\text{B.6})$$

où i est la population totale d'atomes B sur l'ensemble des deux cellules.

Annexe C

Éléments de calcul de la matrice d'Onsager pour un alliage FCC

C.1 Alliage BCC avec interactions entre sites premiers, second et troisièmes voisins

Les éléments du calcul analytiques de la matrice d'Onsager pour un alliage BCC dilué avec des interactions jusqu'aux sites troisièmes voisins sont présentés ici. Les notations sont identiques a celle employées dans la partie [3.3.2.1](#).

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} 3w_{121}^1 + 3w_{131}^1 + 2w_1^2 + w_{1\infty 1}^3 \\ 4w_{112}^1 + 4w_{1\infty 2}^3 \\ 2w_{113}^1 + 6w_{1\infty 3}^3 \\ 5w_1^0 + w_{12\infty}^3 + 2w_{13\infty}^3 \\ 5w_1^0 + w_{12\infty}^3 + 2w_{13\infty}^3 \\ 7w_1^0 + w_{11\infty}^3 \\ 8w_1^0 \\ 7w_1^0 + w_{13\infty}^3 \\ 7w_1^0 + w_{13\infty}^3 \\ 8w_1^0 \\ 8w_1^0 \\ 8w_1^0 \\ 8w_1^0 \\ 8w_1^0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

$$\bar{m} = \begin{pmatrix} w_{121}^1 - w_{131}^1 - w_{1\infty 1}^3 & w_1^2/2 \\ 4w_{112}^1 - 4w_{1\infty 2}^3 & 0 \\ 2w_{113}^1 - 2w_{1\infty 3}^3 & 0 \\ w_{12\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ w_{12\infty}^4 - 3w_1^0 + 2w_{13\infty}^4 & 0 \\ w_{11\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ 0 & 0 \\ w_{13\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ w_{13\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.3})$$

$${}^t\bar{\Lambda}(AB) = \begin{pmatrix} w_{131}^1 - w_{121}^1 + w_{1\infty 1}^3 \\ w_{1\infty 2}^3 - w_{112}^1 \\ 2w_{1\infty 3}^3 - 2w_{113}^1 \\ 2w_1^0 - 2w_{12\infty}^4 \\ 3w_1^0 - w_{12\infty}^4 - 2w_{13\infty}^4 \\ w_1^0 - w_{11\infty}^4 \\ 0 \\ w_1^0 - w_{13\infty}^4 \\ 2w_1^0 - 2w_{13\infty}^4 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{C.4})$$

$$\begin{aligned}
l_A^{(0)1} &= w_1^0 + 3w_{112}^1 + 3w_{121}^1 + 3w_{113}^1 + 3w_{131}^1 \\
&\quad + w_{1\infty 1}^3 + 3w_{1\infty 2}^3 + 9w_{1\infty 3}^3 \\
&\quad + w_{11\infty}^4 + 3w_{12\infty}^4 + 9w_{13\infty}^4 \\
l_B^{(0)1} &= w_1^2
\end{aligned} \tag{C.5}$$

C.2 Alliage FCC avec interactions entre sites premiers voisins

De même les éléments du calcul analytiques de la matrice d'Onsager pour un alliage FCC dilué avec des interactions jusqu'aux sites troisièmes voisins sont présentés ici. Les notations sont toujours identiques a celle employées dans la partie [3.3.2.1](#).

$$\bar{D} = \begin{pmatrix} 2w_{111}^1 + 2w_{121}^1 + 4w_{131}^1 + 2w_1^2 + w_{1\infty 1}^3 \\ 4w_{112}^1 + 4w_{132}^1 + 4w_{1\infty 2}^3 \\ 2w_{113}^1 + w_{123}^1 + w_{133}^1 + 7w_{1\infty 3}^3 \\ 2w_{113}^1 + w_{123}^1 + 2w_{133}^1 + 7w_{1\infty 3}^3 \\ 7w_1^0 + w_{11\infty}^4 + 4w_{13\infty}^4 \\ 9w_1^0 + w_{12\infty}^4 + 2w_{13\infty}^4 \\ 7w_1^0 + w_{12\infty}^4 + 2w_{13\infty}^4 \\ 9w_1^0 + 3w_{13\infty}^4 \\ 10w_1^0 + w_{13\infty}^4 \\ 11w_1^0 + w_{13\infty}^4 \\ 10w_1^0 + w_{13\infty}^4 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 11w_1^0 \\ 12w_1^0 \\ 12w_1^0 \end{pmatrix} \quad (C.7)$$

$$\bar{m} = \begin{pmatrix} 2w_{111}^1 - 2w_{131}^1 - aw_{1\infty 1}^3 & w_1^2 \\ 4w_{112}^1 - 4w_{1\infty 2}^3 & 0 \\ w_{113}^1 + w_{123}^1 - w_{133}^1 - w_{1\infty 3}^3 & 0 \\ 2w_{113}^1 + 2w_{133}^1 - 4w_{1\infty 3}^3 & 0 \\ w_{11\infty}^4 - 3w_1^0 + 2w_{13\infty}^4 & 0 \\ w_{12\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ w_{12\infty}^4 - 3w_1^0 + 2w_{13\infty}^4 & 0 \\ 2w_{13\infty}^4 - 2w_1^0 & 0 \\ 0 & 0 \\ w_{13\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ w_{13\infty}^4 - w_1^0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (C.8)$$

$${}^t\bar{\Lambda}(AB) = \begin{pmatrix} 2w_{131}^1 - 2w_{111}^1 + w_{1\infty 1}^3 \\ w_{1\infty 2}^3 - w_{112}^1 \\ 2w_1^1 33 - 2w_1^1 23 - 2w_{113}^1 + 2w_{1\infty 3}^3 \\ 4w_{1\infty 3}^3 - 2w_{133}^1 - 2w_{113}^1 \\ 3w_1^0 - w_{11\infty}^4 - 2w_{13\infty}^4 \\ w_1^0 - w_{12\infty}^4 \\ 3w_1^0 - w_{12\infty}^4 - 2w_{13\infty}^4 \\ 2w_1^0 - 2w_{13\infty}^4 \\ 0 \\ 2w_1^0 - 2w_{13\infty}^4 \\ 2w_1^0 - 2w_{13\infty}^4 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (C.9)$$

$$\begin{aligned}
l_A^{(0)1} &= w_1^0 + 4 * w_{111}^1 + 2 * w_{112}^1 + 2 * w_{121}^1 \\
&\quad + 4 * w_{113}^1 + 4 * w_{131}^1 + 2 * w_{123}^1 + 2 * w_{132}^1 + 4 * w_{133}^1 \\
&\quad + w_{1\infty 1}^3 + 2 * w_{1\infty 2}^3 + 14 * w_{1\infty 3}^3 \\
&\quad + w_{11\infty}^4 + 2 * w_{12\infty}^4 + 14 * w_{13\infty}^4 \\
l_B^{(0)1} &= w_1^2
\end{aligned} \quad (C.10)$$

Annexe D

Structure du code

L'objectif du code développé étant de permettre une utilisation aussi générique que possible, une première fonction SCMFgen est dédiée au calcul SCMF analytique des éléments de calcul de la matrice d'Onsager d'après les équations 3.46, 3.47, 3.48, pour une structure cristalline choisie par l'utilisateur. La structure de cette fonction est illustrée figure D.1

La fonction SCMFgen peut être utilisée seule pour obtenir l'expression analytique de la matrice d'Onsager, ou combinée à des fonctions de post traitements qui utilisent ses résultats avec les données d'un modèle de liaison coupée ou une expression explicite de chacune des fréquences pour en déduire la valeur numérique de la matrice d'Onsager.

Dans la seconde routine de post-traitement, les moyennes thermodynamiques sont établies en utilisant les approximations de la CVM 2.1.2, et les valeurs moyennes des fréquences sont substituées avant de procéder au calcul de la matrice d'Onsager d'après l'équation 3.49 en procédant à l'inversion numérique de la matrice \bar{T} et au calcul explicite de la matrice d'Onsager. Les approximations de CVM de point et de paire ont été implémentées à l'heure actuelle, et des amas plus importants pourront être ajoutés à l'avenir sans toucher à la structure du code afin de parfaire la description thermodynamique si le besoin devait s'en faire sentir. La structure de la routine de post-traitement est détaillée en figure D.2 dans le cas le plus complexe de l'alliage concentré.

Les données d'entrée de la fonction SCMFgen gardent un caractère extrêmement générale afin de garantir sa souplesse d'utilisation :

- nom de la structure cristalline : un fichier de ce nom contenant les informations sur la maille élémentaire est appelé
- nombre d'espèces considérées
- portée des interactions
- direction du gradient de potentiel chimique
- direction de la diffusion
- type de concentration : Dilué ou Concentré
- calcul explicite : l'inversion analytique de la matrice T étant une tâche coûteuse en mode symbolique, elle peut être évitée pour lui préférer une inversion

numérique une fois les fréquences paramétrées
 Les principales étapes de cette fonction sont décrites sur la figure D.1.

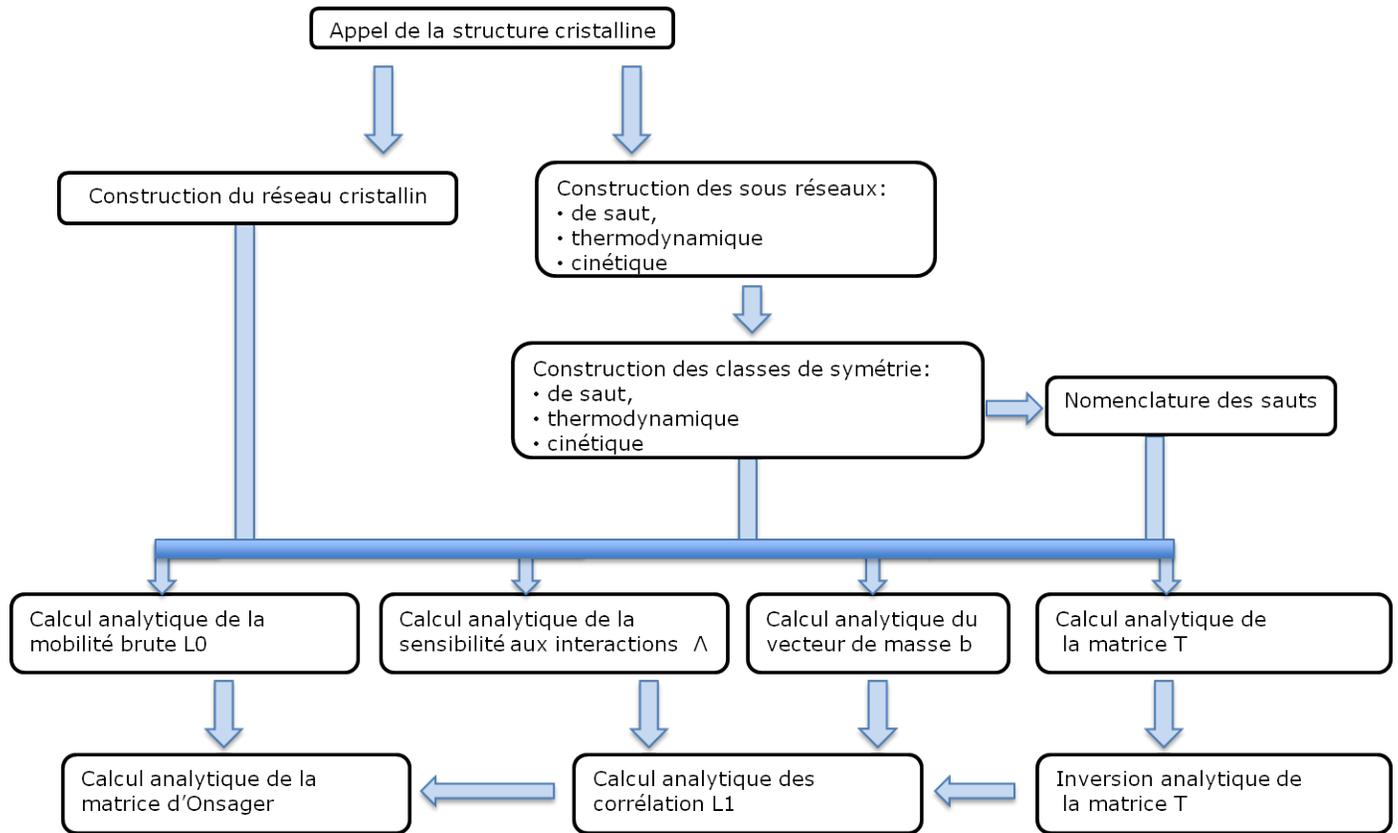


FIGURE D.1 – Structure de la fonction SCMFgen de calcul de la matrice d'Onsager par la méthode SCMF

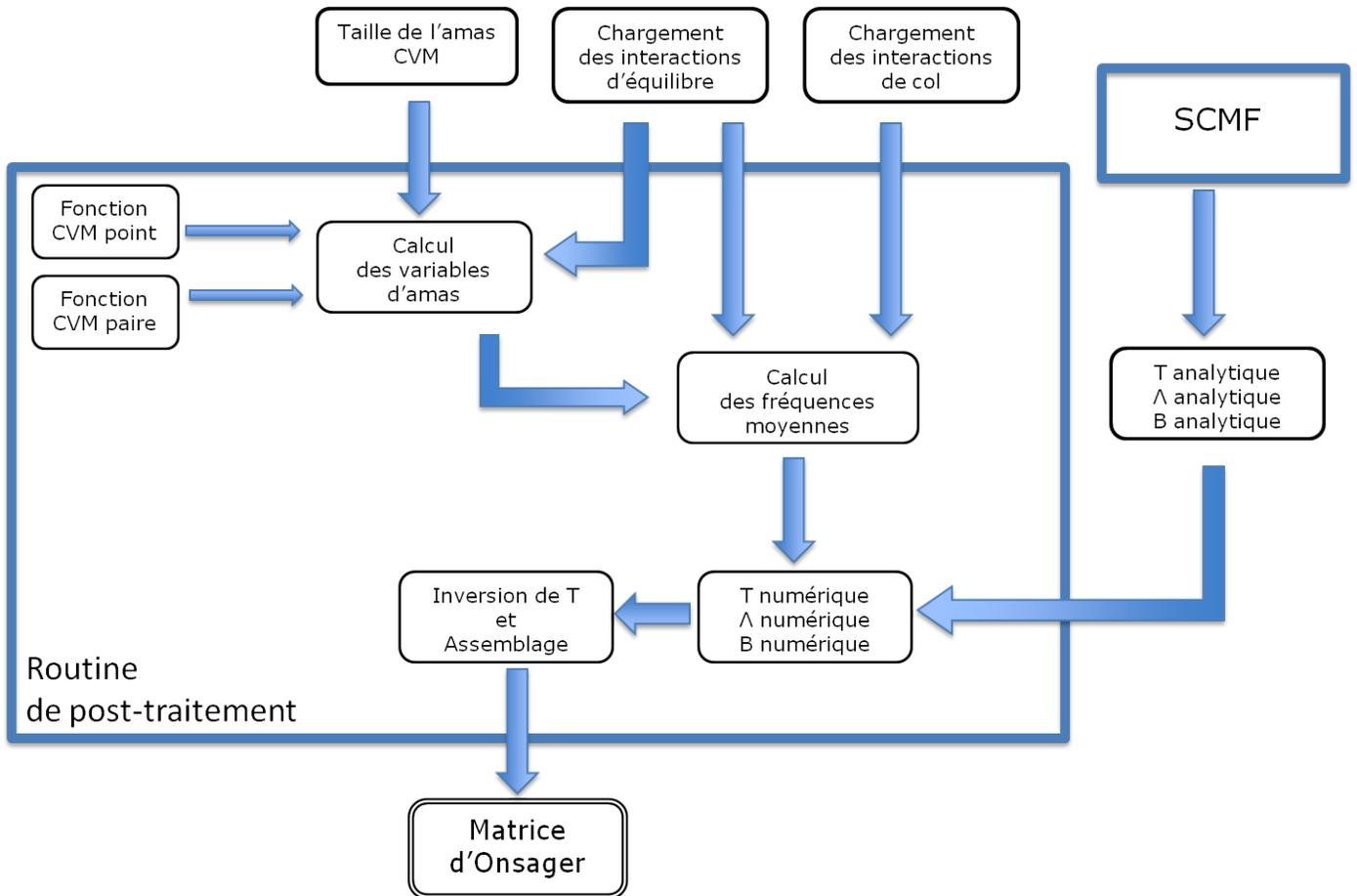


FIGURE D.2 – Structure de la fonction de posttraitement du calcul SCMF de la matrice d'Onsager pour les alliages concentrés.

Annexe E

Calcul CVM d'une exponentielle

Si l'on considère une fonction de la configuration

$$f(\mathbf{n}) = e^{-\beta \sum_{j,\alpha\beta} V^{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta} \quad (\text{E.1})$$

et que l'on applique la CVM à cette dernière, plusieurs itinéraires de calcul sont possibles pour traiter l'exponentiel. Le premier consiste à appliquer cette dernière directement à la fonction complète :

$$\langle f(\mathbf{n}) \rangle = e^{-\beta \sum_{j,\alpha\beta} V^{\alpha\beta} y_{ij}^{\alpha\beta}} \quad (\text{E.2})$$

Une telle approche est appelée *modèle 1* par Gouyet *et al* [64, 66]. Elle consiste à prendre la limite thermodynamique avant de développer l'exponentielle.

En effet une exponentielle peut aussi être écrite sous la forme de série : $e^X = \sum_k \frac{X^k}{k!}$. En utilisant cette propriété on obtient :

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{n}) \rangle &= \left\langle \prod_{j,\alpha\beta} e^{-\beta V^{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta} \right\rangle \\ &= \left\langle \prod_{j,\alpha\beta} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta V^{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta)^k}{k!} \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

en utilisant la propriété des variables d'occupation que $n_i^\alpha n_i^\alpha = n_i^\alpha$ on obtient :

$$\begin{aligned} \langle f(\mathbf{n}) \rangle &= \left\langle \prod_{j,\alpha\beta} \left(1 + n_i^\alpha n_j^\beta \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta V^{\alpha\beta})^k}{k!} - 1 \right) \right) \right\rangle \\ &= \left\langle \prod_{j,\alpha\beta} \left(1 + n_i^\alpha n_j^\beta \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \right) \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Les 1 étants dûs à l'ordre zéro de la série de l'exponentielle. Une telle approche est appelée *modèle 2* par Gouyet *et al.*. S'il correspond à un développement exact de

l'exponentielle, il présente le défaut de ne pas être en accord avec le champs moyen d'équilibre. En utilisant ensuite que $n_i^\alpha n_i^\beta = \delta_{\alpha\beta} n_i^\alpha$ et en découplant les différentes paires de sites dans l'approximation de paire de la CVM on finit avec :

$$\begin{aligned}
\langle f(\mathbf{n}) \rangle &= \left\langle \prod_j \left(1 + \sum_{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \right) \right\rangle \\
&= \left\langle \prod_j \left(1 + \sum_{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \right) \right\rangle \\
&= \left\langle 1 + \sum_j \sum_{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + 2 \sum_{k,\gamma} \sum_j \sum_{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \left(e^{(-\beta V^{\alpha\gamma})} - 1 \right) \right. \\
&\quad \left. + \dots \right\rangle \\
&= 1 + \sum_j \sum_{\alpha\beta} y_{ij}^{\alpha\beta} \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \\
&\quad + 2 \sum_{k,\gamma} \sum_j \sum_{\alpha\beta} \frac{y_{ij}^{\alpha\beta} y_{kj}^{\gamma\beta} y_{ik}^{\alpha\gamma}}{c_i^\alpha c_j^\beta c_k^\gamma} \left(e^{(-\beta V^{\alpha\beta})} - 1 \right) \left(e^{(-\beta V^{\alpha\gamma})} - 1 \right) \\
&\quad + \dots
\end{aligned} \tag{E.5}$$

Dans les calculs usuels de cinétique, on cherche souvent à calculer la moyenne thermodynamique d'une grandeur de la forme :

$$f(\mathbf{n}) = \left(\prod_{k=1}^s n_i^\alpha n_{p(k)}^{\alpha(k)} \right) w_0 \prod_{j=1}^{s+r} e^{-\beta \sum_{\alpha\gamma} V^{\alpha\gamma} n_i^\alpha n_j^\gamma} \tag{E.6}$$

Dans le corps du texte, et dans le code SCMF employé, une approximation de type modèle I est employée, et la moyenne thermodynamique d'une telle grandeur a été écrite sous la forme :

$$\begin{aligned}
\langle f(\mathbf{n}) \rangle &= \left\langle \left(\prod_{k=1}^s n_i^\alpha n_{p(k)}^{\alpha(k)} \right) w_0 \prod_{j=1}^{s+r} e^{-\beta \sum_{\alpha\gamma} V^{\alpha\gamma} y_{ij}^{\alpha\gamma}} \right. \\
&= \left. \left(\prod_{k=1}^s y_{ip(k)}^{\alpha\alpha(k)} \right) w_0 \prod_{j=1}^{s+r} e^{-\beta \sum_{\alpha\gamma} V^{\alpha\gamma} y_{ij}^{\alpha\gamma}} \right. \\
&\quad \left. \right\rangle.
\end{aligned} \tag{E.7}$$

Cette forme ne correspond pas à l'approche traditionnelle de Kikuchi *et al.*[89, 79, 135], qui est différente des modèles 1 et 2 et qui considère :

$$\langle f(\mathbf{n}) \rangle = \left\langle \left(\prod_{k=1}^s n_i^\alpha n_{p(k)}^{\alpha(k)} \right) w_0 \prod_{j=1}^{s+r} \sum_{\gamma} \frac{y_{ij}^{\alpha\gamma}}{c_i^\alpha} e^{-\beta V^{\alpha\gamma}} \right. \tag{E.8}$$

On peut noter que ces deux dernières expressions sont identiques au premier ordre en $\beta V^{\alpha\gamma} y_{ij}^{\alpha\gamma}$. Enfin Barbe et Natar [16] font quant à eux le choix d'utiliser cette expression en restreignant le "cocon" entourant la paire s'échangeant afin d'obtenir artificiellement un réseau de Bethe.

Annexe F

Symétrie de la matrice d'Onsager dans le calcul de Lidiard

On peut noter que la matrice \bar{T} n'est pas symétrique, contrairement à la matrice L_{AB} : la symétrie émerge de l'ensemble $\{\bar{T}, \Lambda, \bar{B}\}$. En conséquence, les matrices Λ et \bar{B} sont nécessairement différentes. Ce résultat s'oppose aux résultats d'Allnatt [2, 5] où les célérités ν_i^s représentent à la fois m et Λ . Si l'on reprends le calcul présenté dans ce dernier document, l'équation 8.5.10 page 302 donne l'expression générale de la matrice L_{ij} . Les trois premiers termes correspondent à des termes de mobilité intrinsèque et sont nuls dans le cas de L_{AB} qui se réduit à :

$$L_{AB} = \frac{-2\beta}{V} \sum_{p,q}^+ \nu_q^A (Q^{-1})_{qp} \nu_p^B p_p^{(0)}, \quad (\text{F.1})$$

où la somme est effectuée sur l'ensemble des types de paires, et où p_p^0 est la probabilité d'équilibre de trouver une paire d'un type donné. Si l'on s'intéresse à un alliage sans interactions en position d'équilibre, p_p^0 est sans influence sur le résultat et $w_3 = w_4$. Nous allons nous placer dans un tel cadre, pour un calcul dans la deuxième coquille en reprenant le détail du calcul présenté dans [5]. Les notations de l'ouvrage sont elles aussi reprises, avec comme principale différence l'utilisation d'un indice au lieu d'un exposant pour la désignation des 5 fréquences. Pour un alliage binaire FCC dans la limite de l'alliage dilué, parmi les termes de célérité relatif à B, seul $\nu_1^B \neq 0$. En conséquence :

$$\sum_{p,q}^+ \nu_q^A (Q^{-1})_{qp} \nu_p^B p_p^{(0)} = \sum_{1,q}^+ \nu_q^A (Q^{-1})_{q1} \nu_1^B. \quad (\text{F.2})$$

D'autre part, page 384, les auteurs utilisent la propriété que $(Q(Q^{-1}))_{p,q} = \delta_{p,q}$

pour écrire en l'appliquant à la première ligne :

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{r=1}^5 Q_{1r} Q_{r1}^{-1} \\ &= (2w_1 + 2w_2 + 7w_3)Q_{11}^{-1} - w_4(4Q_{21}^{-1} + 2Q_{31}^{-1} + Q_{41}^{-1} + Q_{51}^{-1}). \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

En substituant cette équation dans la précédente, on obtient :

$$\begin{aligned} \sum_{p,q}^+ \nu_q^A(Q^{-1})_{qp} \nu_p^B p_p^{(0)} &= \\ a^2 w_2 (Q^{-1})_{11} &\left[(2w_1 - 3w_3) + (w_4 - w_0) \left(\frac{2w_1 + 2w_2 + 7w_3}{w_4} - 1 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{F.4})$$

Cependant, on peut noter que L_{ij} est symétrique et donc $L_{AB} = L_{BA}$. Si l'on cherche à reproduire le calcul précédent pour ce terme, on trouve en appliquant $(Q(Q^{-1}))_{p,q} = \delta_{p,q}$ à la première colonne :

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{r=1}^5 Q_{1r} Q_{r1}^{-1} \\ &= (2w_1 + 2w_2 + 7w_3)Q_{11}^{-1} - w_4(1Q_{12}^{-1} + 2Q_{13}^{-1} + Q_{14}^{-1} + Q_{15}^{-1}). \end{aligned} \quad (\text{F.5})$$

puis

$$\begin{aligned} \sum_{p,q}^+ \nu_q^B(Q^{-1})_{qp} \nu_p^A p_p^{(0)} &= \\ a^2 w_2 (Q^{-1})_{11} &\left[(2w_1 - 3w_3) + (w_4 - w_0) \left(\frac{2w_1 + 2w_2 + 7w_3}{w_4} - 1 \right) \right] \\ &+ w_2(w_4 - w_0) [3Q_{12}^{-1} - Q_{14}^{-1}] \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

Cette dernière quantité $[3Q_{12}^{-1} - Q_{14}^{-1}]$ étant non nulle en général, on peut constater que ce calcul ne produit pas une matrice d'Onsager symétrique. Seul un calcul dans l'approximation de la première coquille assure une telle propriété.

L'utilisation d'un vecteur $\bar{\Lambda} \neq \bar{m}$ dans la méthode SCMF permet par contre de retrouver cette symétrie.

Annexe G

Calcul DFT des fréquences de saut de Ni(Si) sous contrainte

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant le code Vienna Ab initio Simulation Package sans polarisation de spin, en utilisant un pseudopotentiel Ultrasoft dans l'approximation LDA. Une énergie de coupure des ondes planes de $420eV$ et un réseau Γ -centré de $12 \times 12 \times 12$ points K ont été adoptés avec un lissage de Methfessel-paxton de $0.1eV$ pour toutes les supercellules. Des supercellules de $2 \times 2 \times 2$ (64 atomes) ont été utilisées pour le calcul des énergies de migration et de liaison. Les énergies de migration ont été obtenues par la méthode "Nudged elastic band" en utilisant une image intermédiaire, à volume et forme de cellule constant.

Les calculs de phonon ont été obtenus en utilisant le pack ATAT (Alloy Theoretical Automated Toolkit) en l'absence de contraintes, et l'effet des contraintes a été négligé pour les calculs de cinétique sous contrainte.

Les calculs DFT sous contrainte ont été effectués à volume constant pour une élongation relative de $\delta = 0.01$, et les résultats pour des élongations intermédiaires ont été obtenus par interpolation linéaire des énergies.

La brisure de symétrie engendrée par la contrainte augmente le nombre de classes de symétries à considérer afin de réaliser un calcul SCMF avec la même précision. Dans le cas d'une contrainte tétragonale, 35 classes de symétries ont été requises afin de conserver l'équivalence avec les 21 classes de symétries de la structure FCC.

type de saut	Fréquence d'attaque (THz)	barrière de migration (eV)
w_1^0	1.257	0.956
w_2^0	1.257	1.165
w_{122}^1	5.558	0.918
w_{212}^1	5.558	1.109
w_{221}^1	5.558	1.110
w_1^2	6.339	0.800
w_2^2	6.339	0.998
$w_{1\infty 1}^3$	11.06	1.119
$w_{1\infty 2}^3$	11.06	1.107
$w_{2\infty 2}^3$	11.06	1.327
$w_{2\infty 1}^3$ (d)	11.06	1.339
$w_{11\infty}^4$	20.83	1.015
$w_{12\infty}^4$	20.83	0.899
$w_{22\infty}^4$	20.83	1.224
$w_{21\infty}^4$ (d)	20.83	1.235

TABLE G.1 – Fréquences d'attaque et barrières de migration d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = -0.01$, 'après [102]. Les barrières de migration des fréquences notée ^d ont été modifiées pour respecter le bilan détaillé.

type de saut	Fréquence d'attaque (THz)	barrière de migration (eV)
w_1^0	1.257	1.024
w_2^0	1.257	1.239
w_{112}^1	5.558	0.981
w_{211}^1	5.558	1.179
w_{121}^1	5.558	0.979
w_1^2	6.339	0.864
w_2^2	6.339	1.071
$w_{1\infty 1}^3$	11.06	1.192
$w_{1\infty 2}^3$ (d)	11.06	1.196
$w_{2\infty 2}^3$	11.06	1.406
$w_{2\infty 1}^3$	11.06	1.402
$w_{11\infty}^4$	20.84	1.074
$w_{12\infty}^4$ (d)	20.84	1.076
$w_{22\infty}^4$	20.84	1.286
$w_{21\infty}^4$	20.84	1.194

TABLE G.2 – Fréquences d'attaque et barrières de migration d'un alliage Ni(Si) sous déformation biaxiale $\delta = 0.01$, d'après [102]. Les barrières de migration des fréquences notée ^d ont été modifiées pour respecter le bilan détaillé.

Bibliographie

- [1] E. Adam, L. Billard, and F. Lançon. Class of monte carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method. *Phys. Rev. E*, 59 :1212, 1999.
- [2] A R Allnatt. Phenomenological coefficients for matter transport by vacancies from linear response theory .2. completion of the 5-frequency model. *J.phys. C : solid state phys.*, 14 :5467–77, 1981.
- [3] A. R. Allnatt. Einstein and linear response formulas for the phenomenological coefficients for isothermal matter transport in solids. *J. Phys. C.*, 15 :5605, 1982.
- [4] A R Allnatt and E.L. Allnatt. Computer simulation of the manning relations and related approximations in a strictly regular solution model. *Phil. Mag. A*, 64 :341, 1991.
- [5] A. R. Allnatt and A. B. Lidiard. *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, 1993.
- [6] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, and B. Sundman. Thermo-calc & dictra, computational tools for materials science,. *Calphad : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 26 :273–312, 2002.
- [7] T.R. Anthony. Segregation of zinc to vacancy sinks in alluminum. *Jour. App. Phys*, 41 :3969–3975, 1970.
- [8] T.R. Anthony. Impurity currents generated by vacancy currents in metals. *Proc. Conf. Atomic transport in solids and liquids, Marstransd (1970)*, page 138, 1971.
- [9] T.R. Anthony. solute segregation and stress generated around growing voids in metals. *Proc. conf. Radiation-induced voids in metals, Albany*, page 630, 1972.
- [10] M. Athenes, P. Bellon, G. Martin, and F. Haider. A monte-carlo study of b2 ordering and precipitation via vacancy mechanism in b.c.c. lattices. *Acta Materialia*, 44(12) :4739 – 4748, 1996.
- [11] M. Athènes. Parallel monte carlo simulation using a residence weight algorithm. *Phys. Rev. E*, 66 :016701, 2002.
- [12] A. V. Barashev and A. C. Arokiam. Monte carlo modelling of cu atom diffusion in alpha-fe via the vacancy mechanism. *Philos. Mag. Lett. Vol.*, 86 :321, 2006.

- [13] V. Barbe and M. Nastar. Phenomenological coefficients in a concentrated alloy for the dumbbell mechanism. *Phil. Mag.A*, 86 :3503, 2006.
- [14] V. Barbe and M. Nastar. Phenomenological coefficients in a dilute bcc alloy for the dumbbell mechanism. *Phil. Mag.*, 87 :1649, 2006.
- [15] V. Barbe and M. Nastar. A self-consistent mean field calculation of the phenomenological coefficients in a multicomponent alloy with high jump frequency ratios. *Phil. Mag.*, 86 :1513, 2006.
- [16] V. Barbe and M. Nastar. A self-consistent mean field theory for diffusion in alloys. *Faraday Discussion*, 134 :331–342, 2006.
- [17] V. Barbe and M. Nastar. Split interstitials in an interacting bcc alloy. i. extension of the cluster variation method. *Phys. Rev. B*, 76(5) :054205, Aug 2007.
- [18] V. Barbe and M. Nastar. Split interstitials in an interacting bcc alloy. ii. transport coefficients. *Phys. Rev. B*, 76(5) :054206, Aug 2007.
- [19] A. Barbu and A. J. Ardell. Irradiation-induced precipitation in nisi alloys,. *Scripta Metallurgica*., 9 :1233–1237, 1975.
- [20] A. Barbu and G. Martin. Radiation induced precipitation in nickel silicon solid solutions : Dose rate effects. *Scripta Metallurgica*., 11 :771–775, 1977.
- [21] A. Barbu, G. Martin, and A. Chamberod. Low flux radiation induced precipitation. *Jour. App. Phys*, 51 :6182, 1980.
- [22] I. Belova, A.R. Allnatt, and G. E. Murch. Collective and tracer diffusion kinetics in the ternary random alloy. *J. phys. : condens matter.*, 14 :1469, 2002.
- [23] I. Belova and G. E. Murch. Collective diffusion in the binary random alloy. *phil. mag. A*, 80 :599, 2000.
- [24] I. Belova and G. E. Murch. Tracer correlation factors in the random alloy. *phil. mag. A*, 80 :1469, 2000.
- [25] Marc-Olivier Bernard, Mathis Plapp, and Jean-Fran çois Gouyet. Mean-field kinetic lattice gas model of electrochemical cells. *Phys. Rev. E*, 68 :011604, Jul 2003.
- [26] D.G. Besco. Computer simulation of point defect annealing in metals. *USA-AEC report GEMP-644*, 1967.
- [27] K Binder. Spinodal decomposition in confined geometry. *JOURNAL OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS*, 23(1) :1–44, 1998.
- [28] K Binder and P. Fratzl. *Phase transformation in Materials*, chapter Spinodal decomposition, pages 409–480. Les éditions de Physique, Orsay, 2005.
- [29] R.B. Bird, R.C. Armstrong, and Hassagerm O. *Dynamic of polymer liquids, Fluids mechanics vol. I*. Wiley, New York, 1987.
- [30] J.L. Bocquet. Kinetic expression of the diffusion phenomenological coefficients laa, lab, lbb in a dilute a-b alloy. *Acta Metall.*, 22 :1–5, 1974.

- [31] D. Bonn, M. Kobylko, S. Bohn, J. meunier, A. Morozov, and W. Saarloos. rod cli ;bing effect in newtonian fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :214503, 2004.
- [32] A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz. New algorithm for monte carlo simulation of ising spin systems. *J. Comp. Phys.*, 17 :10, 1975.
- [33] Guillaume Boussinot, Yann Le Bouar, and Alphonse Finel. Phase-field simulations with inhomogeneous elasticity : Comparison with an atomic-scale method and application to superalloys. *Acta Materialia*, 58(12) :4170 – 4181, 2010.
- [34] AJ Bray. Theory of phase-ordering kinetics. *ADVANCES IN PHYSICS*, 43(3) :357–459, MAY-JUN 1994.
- [35] Q. Bronchart, Y. Le Bouar, and A. Finel. New coarse-grained derivation of a phase field model for precipitation. *Phys. Rev. Lett.*, 100(1) :015702, Jan 2008.
- [36] S. M. Bruemmer, E. P. Simonen, P. M. Scott, P. L. Andresen, G. S. Was, and J. L. Nelson. Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals. *J. Nucl. Mater.*, 274 :299–314., 1999.
- [37] D.M. Burley. *Phase transition and critical phenomena, Vol 2*. McGraw-Hill, 1972.
- [38] J.W. Cahn. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *J. Chem. Phys.*, 42 :93, 1965.
- [39] J.W. Cahn and J.E Hilliard. Free energy of a non-uniform system. i. interfacial free energy. *Journal of Chemical Physic*, 28 :258, 1958.
- [40] C.E. Campbell, J.C. Zhao, and M.F. Henry. Comparison of experimental and simulated multicomponent ni-base superalloy diffusion couples. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25 :6–15, 2004.
- [41] A. Chatterjee, M. A. Katsoulakis, and D. G. Vlachos. Spatially adaptive grand canonical ensemble monte carlo simulations. *Phys. Rev. E*, 71 :026702, Feb 2005.
- [42] A Chatterjee and DG Vlachos. Multiscale spatial monte carlo simulations : Multigriding, computational singular perturbation, and hierarchical stochastic closures. *j. chem. phys.*, 124(6) :064110, FEB 14 2006.
- [43] Abhijit Chatterjee and Dionisios G. Vlachos. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic monte carlo methods. *JOURNAL OF COMPUTER-AIDED MATERIALS DESIGN*, 14(2) :253–308, JUL 2007.
- [44] D.K. Chaturvedi and A R Allnatt. Calculation of transport coefficients for matter transport from linear reponse formulas by a random walk technique with application to the dumbbell mechanism. *phil. mag. A*, 65(5) :1169–1185, 1992.
- [45] Q. Chen, J. Jeppsson, and J. Ågren. Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems. *Acta Mater.*, 56 :1890–1896., 2008.

- [46] T Chou, K Mallick, and R K P Zia. Non-equilibrium statistical mechanics : from a paradigmatic model to biological transport. *Reports on Progress in Physics*, 74(11) :116601, 2011.
- [47] E. Clouet. *Separation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc : du saut des atomes à la croissances de précipité ordonnés*. PhD thesis, Ecole Centrale Des Arts et Manufactures, 2004.
- [48] E. Clouet, L. Laé, T. Épicier, W. Lefebvre, M. Nastar, and A. Deschamps. Complex precipitation pathways in multicomponent alloys. *Nat. Mater.*, 5 :482, 2006.
- [49] E. Clouet and F. Soisson. Atomic simulations of diffusional phase transformations. *Comptes rendus Physique*, 11 :226–235, 2010.
- [50] Stuart D. Collins, Abhijit Chatterjee, and Dionisios G. Vlachos. Coarse-grained kinetic monte carlo models : Complex lattices, multicomponent systems, and homogenization at the stochastic level. *J. chem. phys.*, 129(18) :184101, NOV 14 2008.
- [51] M. Cottura, Y. Le Bouar, A. Finel, B. Appolaire, K. Ammar, and S. Forest. A phase field model incorporating strain gradient viscoplasticity : Application to rafting in ni-base superalloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 60(7) :1243 – 1256, 2012.
- [52] Jérôme Creuze, Isabelle Braems, Fabienne Berthier, Christine Mottet, Guy Tréglia, and Bernard Legrand. Model of surface segregation driving forces and their coupling. *Phys. Rev. B*, 78 :075413, Aug 2008.
- [53] D. G. Doran. Simulated short-term annealing in metals. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 15(3) :359, 1970.
- [54] F. Ducastelle. *Order and Phase stability in alloys*. North Holland Elsevier Science, 1991.
- [55] R.A. Enrique and P. Bellon. Compositional patterning in systems driven by competing dynamics of different length scales. *Phys. Rev. Letters*, 84(13) :2885, 2000.
- [56] H.J. Eyring. The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.*, 3 :107–115, 1935.
- [57] A. Finel. *Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising ; Etats de base et Diagrammes de phase*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1987.
- [58] R. Cauvin G. Martin and A. Barbu. *Phase Transformations During Irradiation*, page 47. Applied Science, London,, 1983.
- [59] S. Ganeshan, L.G. Hector Jr, and Z.K. Liu. First principles calculation of impurity diffusion coefficients in dilute mg alloys usinf the 8-frequency model. *Acta Materialia*, 59 :3214–3228, 2011.
- [60] D. Gendt. *Cinétique de précipitation du carbure de Niobium dans la ferrite*. PhD thesis, Université Paris VI, 1997.

- [61] P.B. Ghatge. Screened interaction model for impurity diffusion in zinc. *Phys. Rev.*, 133 (4A) :1167–1175, 1964.
- [62] D.T. Gillespie. Approximate accelerated stochastic simulation of chemically reacting systems. *J. Chem. Phys.*, 115 :1716–1733, 2001.
- [63] N. Goldenfeld. *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group*. Addison–Wesley, 1992.
- [64] J.-F. Gouyet. Atomic mobility and spinodal-decomposition dynamics in lattice gases. simple discrete models. *EPL (Europhysics Letters)*, 21(3) :335, 1993.
- [65] J.-F. Gouyet. Generalized allen-cahn equations to describe far-from-equilibrium order-disorder dynamics. *Phys. Rev. E*, 51 :1695–1710, Mar 1995.
- [66] J.-F. Gouyet, M Plapp, W. Dieterich, and P. Maass. Description of far from equilibrium processes by mean field lattice gas models. *Advances in Physics*, 52(6) :523–638, 2003.
- [67] Yves Grandjean, Pascal Bellon, and Georges Martin. Kinetic model for equilibrium and nonequilibrium segregation in concentrated alloys under irradiation. *Phys. Rev. B*, 50 :4228–4231, Aug 1994.
- [68] J. Ågren. Thermodynamics and diffusion coupling in alloys-application-driven science. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, pages 1–9, 2011.
- [69] T. Helander and J. Agren. A phenomenological treatment of diffusion in al-fe and al-ni alloys having b2-b.c.c. ordered structure. *Acta Materialia*, 47(4) :1141 – 1152, 1999.
- [70] Terrell L. Hill. Studies in irreversible thermodynamics iv. diagrammatic representation of steady state fluxes for unimolecular systems. *Journal of Theoretical Biology*, 10(3) :442 – 459, 1966.
- [71] M. Hillert. A model-based continuum treatment of ordering and spinodal decomposition. *Acta Materialia*, 49(13) :2491 – 2497, 2001.
- [72] C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, and F. Soisson. Kinetics of heterogeneous dislocation precipitation of nbc in [alpha]-iron : A monte carlo study. *Acta Materialia*, 56(19) :5533 –5543, 2008.
- [73] C. Hin, Y. Bréchet, P. Maugis, and F. Soisson. Kinetics of heterogeneous grain boundary precipitation of nbc in [alpha]-iron : A monte carlo study. *Acta Materialia*, 56(19) :5653 – 5667, 2008.
- [74] P. C. W. Holdsworth, R.J. Elliott, and R. A. Tahir-Kheli. Correlated random-walks on 2-sublattice systems .1. theory. *Phys. Rev. B*, 34 :3221–3232, 1986.
- [75] R. E. Howard. Random-walk method for calculating correlation factors : Tracer diffusion by divacancy and impurity-vacancy pairs in cubic crystals. *Phys. Rev.*, 144 :650–661, Apr 1966.
- [76] R.E. Howard and A.B. Lidiard. *j. phys. soc. jap. suppl II*, 18 :197–201, 1963.
- [77] R.E. Howard and A.B. Lidiard. *Rep. Prog. Phys*, 27 :161, 1963.

- [78] L. Q. Hu, S. Y.; Chen. Solute segregation and coherent nucleation and growth near a dislocation - a phase-field model integrating defect and phase microstructures. *Acta Mater.*, 49(11) :1879–1890., 2001.
- [79] Tadao Ishii, Hiroshi Sato, and Ryoichi Kikuchi. Theory of hopping conduction by the path-probability method. *Phys. Rev. B*, 34 :8335–8344, Dec 1986.
- [80] S. Ishioka and M. Koiwa. Random walks on diamond and hexagonal close packed lattices. *phil. mag. A*, 37 :517, 1978.
- [81] A.E. Ismail, G.C. Rutledge, and G. Stephanopoulos. Multiresolution analysis in statistical mechanics. i. using wavelets to calculate thermodynamic properties. *J. Chem. Phys.*, 118 :4144, 2002.
- [82] A.E. Ismail, G.C. Rutledge, and G. Stephanopoulos. Multiresolution analysis in statistical mechanics. ii.the wavelet transform as a basis for monte carlo simulations on lattices. *J. Chem. Phys.*, 118 :4424, 2002.
- [83] Robert A. Johnson and Nghi Q. Lam. Solute segregation in metals under irradiation. *Phys. Rev. B*, 13 :4364–4375, May 1976.
- [84] M.A. Katsoulakis and D.G Vlachos. Coarse-grained stochastic processes and kinetic monte carlo simulators for the diffusion of interacting particles. *J. Chem. Phys.*, 119 :9412–9428, 2003.
- [85] A. G. Khatchaturian. *Theory of structural transformation in solids*. Wiley, 1983.
- [86] K. Y. Khromov, F. Soisson, A. Y. Stroev, and V. G. Vaks. Stochastic statistical theory of nucleation and evolution of nano-sized precipitates in alloys with application to precipitation of copper in iron. *J. E.T.P.*, 112(3) :414–440, 2011.
- [87] K. Yu. Khromov, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks. Generalized ginzburg-landau theory of antiphase and interphase boundaries in alloys ordered with a single order parameter : b_2 - and l_{1_0} -type ordering. *Phys. Rev. B*, 72 :094207, Sep 2005.
- [88] R. Kikuchi. A theory of cooperative phenomena. *phys. rev.*, 81 :955–1003, 1951.
- [89] R. Kikuchi. Path probability method. *prog. theor. phys. supplement n°35*, page 1, 1966.
- [90] R. Kikuchi and H. Sato. Diffusion coefficients in an ordered binary alloy. *Journ. chem. phys.*, 57 :4962, 1972.
- [91] Ryoichi Kikuchi. Irreversible cooperative phenomena. *Annals of Physics*, 10(1) :127 – 151, 1960.
- [92] Ryoichi Kikuchi. Concept of the long-range order in percolation problems. *The Journal of Chemical Physics*, 53(7) :2713–2718, 1970.
- [93] Ryoichi Kikuchi and Hiroshi Sato. Correlation factor in substitutional diffusion in binary alloys. *The Journal of Chemical Physics*, 53(7) :2702–2713, 1970.
- [94] M Koiwa and S Ishioka. Random-walks on 3-dimensional lattices with the coordination number 4. *Phil. Mag. A*, 40(5) :625–635, 1979.

- [95] M. Koiwa and S. Ishioka. Random-walks on 3-dimensional lattices with the coordination number 4. *Phil. Mag.A*, 40 :625, 1979.
- [96] M. Koiwa and S. Ishioka. Random-walks and correlation factor in diffusion in a 3-dimensional lattice with coordination number-8. *Phil. Mag.A*, 48(1) :1–9, 1983.
- [97] M. Koiwa and S. Ishioka. Random-walks and correlation factors in diffusion via the vacancy mechanism in hexagonal-close-packed lattices. *Phil. Mag.A*, 47(5) :767–774, 1983.
- [98] Yann Le Bouar and Frédéric Soisson. Kinetic pathways from embedded-atom-method potentials : Influence of the activation barriers. *Phys. Rev. B*, 65(9) :094103, Jan 2002.
- [99] A.D. Le Claire. *Physical chemistry : an advanced treatise, vol 10, chapter 5*. New york academic press, 1970.
- [100] A.D. LeClaire and A.B. Lidiard. Philosophical magazine volume 1, issue 6, 1956 liii. correlation effects in diffusion in crystals doi : pages 518-527. *Phil. Mag.*, 1 :518, 1956. correlation factor in the first shell for the 5 frq model.
- [101] E. Little. *Mater. Sci. Technol.*, 22 :491–518, 2006.
- [102] V. R. Manga, D. Trinkle, and P. Bellon. private communication.
- [103] J. R. Manning. Correlation factors for diffusion in nondilute alloys. *Phys. Rev. B*, 4 :1111–1121, Aug 1971.
- [104] J.R. Manning. Correlation factors for impurity diffusion bcc diamond + fcc structures. *phys. rev. A*, 136 :1758, 1964.
- [105] J.R. Manning. *Diffusion kinetics for atoms in Crystals*. Princeton, 1968.
- [106] M. Mantina, Y. Wang, L.Q. Chen, Z.K. Liu, and C. Wolverton. First principles impurity diffusion coefficients. *Acta Materialia*, 57(14) :4102 – 4108, 2009.
- [107] Z. Mao, C. K. Sudbrack, K. E. Yoon, G. Martin, and D. N. Seidman. The mechanism of morphogenesis in a phase separating concentrated multi-component alloy. *Nature Materials*, 6 :210, 2007.
- [108] G. Martin. Phase stability under irradiation : Ballistic effects. *Phys. Rev. B*, 30 :1424–1436, Aug 1984.
- [109] G. Martin. Atomic mobility in cahn’s diffusion model. *Phys. Rev. B*, 41 :2279–2283, Feb 1990.
- [110] G. Martin and P. Bellon. Radiation effects in concentrated alloys and compounds : equilibrium qnd kinetics of driven systems. *C.R. physique*, 9 :323–334, 2008.
- [111] A. D. Marwick. Segregation in irradiated alloy : inverse kirkendall effect and effect of constitution on void swelling. *J. Phys. F*, 8 :49, 1978.
- [112] P. Maugis. From a discrete to a continuum model for static antiphase boundaries. *Phys. Rev. B*, 53 :5276–5286, Mar 1996.
- [113] H. Meirovitch and Z. Alexandrowicz. Estimation of the pressure with computer simulation : The lattice gaz model. *Molecular physics*, 34 :1027, 1976.

- [114] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. J. Teller. equation of states calculation by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21 :1087, 1953.
- [115] L.K. Moleko and A.R. Allnatt. *Phil. Mag. A*, 58 :677, 1988.
- [116] J.G. Mullen. Effect of bardeen-herring correlations on vacancy diffusion in anisotropic crystals. *Phys. Rev.*, 124 (6) :1723–1730, 1961.
- [117] G. E. Murch and R. J. Thorn. Computer simulation of the chemical potential. *Proceedings of the 1976 International Conference on Computer Simulation for Materials Applications*, 1976.
- [118] M. Nastar. A mean field theory for diffusion in a dilute multi-component alloy : a new model for the effect of solutes on self-diffusion. *Philosophical Magazine*, 85(32) :3767–3794, 2005.
- [119] M. Nastar. Segregation at grain boundaries : from equilibrium to irradiation induced steady states. *Phil. Mag.A*, 85 :641, 2005.
- [120] M. Nastar, V. Yu. Dobretsov, and G. Martin. Self-consistent formulation of configurational kinetics close to equilibrium : The phenomenological coefficients for diffusion in crystalline solids. *Phil. Mag.*, 80 :155–184, 2000.
- [121] Y. Okamura and A. R. Allnatt. Calculations of phenomenological coefficients for matter transport by the matrix method of random walk theory. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 16(10) :1841, 1983.
- [122] Y. Okamura and A. R. Allnatt. Phenomenological coefficients calculated from linear response expressions for the dissociative model of atom transport in a dilute fcc alloy. *phil. mag. A*, 50 (5) :603–619, 1984.
- [123] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37 :405–426, Feb 1931.
- [124] C. Pareige, M. Roussel, S. Novy, V. Kuksendo, P. Olsson, C. Domain, and P Pareige. Kinetic study of phase transformation in a highly concentrated fe-cr alloy : Monte carlo simulation versus experiments. *Acta Mater.*, 59 :2404–2411, 2011.
- [125] C. Pareige, F. Soisson, G. Martin, and D. Blavette. Ordering and phase separation in ni-cr-al : Monte carlo simulations vs three-dimensional atom probe. *Acta Materialia*, 47(6) :1889 – 1899, 1999.
- [126] M. Plapp. Remarks on some open problems in phase-field modelling of solidification. *Phil. Mag.*, 91 :25–44, 2011.
- [127] M. Plapp and J.F. Gouyet. Spinodal decomposition of an abv model alloy : Patterns at unstable surfaces. *Eur. Phys. Journ. B.*, 9 :267, 1999.
- [128] M. Plischke and B. Bergersen. *Equilibrium statistical physique*. Worlds Scientific, Singapour, 1994.
- [129] N. Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre : Processus irréversibles linéaires*. EDP-sciences, 2007.

- [130] Z Qin, A R Allnatt, and E Loftus Allnatt. Approximate expressions for the phenomenological coefficients of a binary alloy with short range order. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(24) :5295, 1998.
- [131] J.D. Rittner and D.N. Seidman. Solute-atom segregation to (110) symmetric tilt grain boundaries. *Acta Materialia*, 45(8) :3191 – 3202, 1997.
- [132] J.-M. Roussel, A. Saúl, G. Trégliá, and B. Legrand. Linear time dependence of the surfactant effect : A local equilibrium under flux. *Phys. Rev. B*, 69 :115406, Mar 2004.
- [133] J.M. Roussel and P. Bellon. Vacancy assisted phase separation with asymmetric atomic mobility : Coarsening rates, precipitate composition, and morphology. *Phys. Rev. B*, 63 :184114, Apr 2001.
- [134] J.M. Roussel and P. Bellon. Interface sharpening and broadening during annealing of cu ni multilayers : A kinetic monte carlo study. *Phys. Rev. B*, 73 :085403, Feb 2006.
- [135] H. Sato. Path probability method of irreversible statistical mechanics. *Mat. Trans., JIM*, 32(6) :509, 1991.
- [136] Y. Serruys and G. Brebec. *Phil. Mag.A*, 46 :661, 1982.
- [137] Y. Serruys and G. Brebec. Determination of the vacancy jump frequency ratios by electromigration in bcc binary dilute alloys. *Phil. Mag. A*, 45(4) :563–582, 1982.
- [138] F. Soisson. Monte carlo simulations of segregation and precipitation in alloys under irradiation. *Phil. mag. A*, 85 (4-7) :489–495, 2005.
- [139] F. Soisson, A. Barbu, and G. Martin. Monte carlo simulations of copper precipitation in dilute iron-copper alloys during thermal ageing and under electron irradiation. *Acta Materialia*, 44(9) :3789 – 3800, 1996.
- [140] F. Soisson and C.-C. Fu. Atomistic simulations of copper precipitation and radiation induced segregation in alpha-iron. *Solid State Phenomena Vol. 139 (2008) pp 107-112*, 139 :107, 2008.
- [141] F. Soisson and C.C. Fu. Cu-precipitation kinetics in $\alpha - fe$ from atomistic simulations : Vacancy-trapping effects and cu-cluster mobility. *Phys. Rev. B*, 76(21) :214102, Dec 2007.
- [142] F. Soisson and G. Martin. Monte carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions. transient and steady state nucleation kinetics. *Phys. Rev. B*, 62 :203, 2000.
- [143] A. Yu. Stroev, I. R. Pankratov, and V. G. Vaks. Stochastic statistical approach to the kinetics of the first stages of phase separation in alloys. *Phys. Rev. B*, 77 :134203, Apr 2008.
- [144] R.A. Tahir-Kheli, W Holdsworth P, C, and R.J. Elliott. Correlated random-walks on 2-sublattice systems .2. monte carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 34(5) :3233–3237, 1986.
- [145] J.D. Tucker, R. Najafabadi, T.R. Allen, and D. Morgan. Ab initio-based diffusion theory and tracer diffusion in ni-cr and ni-fe alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 405(3) :216 – 234, 2010.

- [146] V. Vaithyanathan, C. Wolverton, and L. Q. Chen. Multiscale modeling of precipitate microstructure evolution. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :125503, Mar 2002.
- [147] V. G. Vaks. Master equation approach to the configurational kinetics of nonequilibrium alloys : Exact relations, h-theorem, and cluster approximations. *JETP Lett.*, 63 :471, 1996.
- [148] V. G. Vaks. Kinetics of phase separation and ordering in alloys. *Physics reports*, 391 :157–242, 2004.
- [149] V. G. Vaks and V. Kamyshedo. Thermodynamique statistique et théorie de champ moyen d'un modèle d'alliage sous irradiation. Technical report, Centre d'étude Nucléaires de Saclay, Kurchatov Institute Moscou, 1993.
- [150] V.G. Vaks and S.V. Beiden. Ordering phenomena in open systems : A model of an irradiated alloy in the self consistent field approximation. *Sov. Phys. JETP*, 789(4) :546, 1994.
- [151] G.H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes,. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*,, 3 :121–127., 1957.
- [152] A. G. Wang, Y. ; Khachatryan. Three-dimensional field model and computer modeling of martensitic transformations. *Acta Mater.*, 45(2) :759–773., 1997.
- [153] H. Wiedersich, P. R. Okamoto, and N. Q. Lam. Theory of radiation induced segregation in concentrated alloys. *J. Nucl. Mater.*, 83 :98, 1979.
- [154] J. Ye and P. Bellon. Nanoscale patterning of chemical order induced by displacement cascades in irradiated l10 alloys. scaling analyses of the fluctuations of order. *Phys. Rev. B*, 73 :224121, 2006.
- [155] W.M. Young and E. Elcock. Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys. *Proc. Phys. Soc.*, 89 :735, 1966.
- [156] R. K. Zia. *Driven Diffusive Systems, a brief introduction. Course at Boulder.* 2009.
- [157] I. Zizak, P. Fratzl, and O. Penrose. Dissolution of precipitates heated above the solubility line : A monte carlo simulation. *Phys. Rev. B*, 55 :12121–12127, May 1997.