HAL
open science

# Influence des amas lacunes-solutés sur le vieillissement des solutions solides de Fer-$\alpha$

Thomas Schuler

▶ **To cite this version:**

Thomas Schuler. Influence des amas lacunes-solutés sur le vieillissement des solutions solides de Fer-$\alpha$. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112170 . tel-01424176

**HAL Id: tel-01424176**

**https://theses.hal.science/tel-01424176v1**

Submitted on 2 Jan 2017

**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**
Discipline: Physique
École Doctorale de Physique d'Ile-de-France (n° 564)

présentée par

**Thomas Schuler**

pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS SUD XI**

# Influence des amas lacunes - solutés sur le vieillissement des solutions solides de Fer-$\alpha$

Thèse soutenue le 17 Septembre 2015 devant un jury composé de:

| | | |
|---|---|---|
| Michel Perez | Président de jury | Professeur des universités (INSA Lyon/MATEIS) |
| Fabienne Berthier | Rapporteur | Directrice de recherches (LEMHE/ICMMO) |
| Yann Le Bouar | Rapporteur | Directeur de recherches (ONERA/LEM) |
| Éric Andrieu | Examinateur | Professeur des universités (INP-ENSIACET/CIRIMAT) |
| Charlotte Becquart | Examinatrice | Professeur des universités (Université Lille I/UMET) |
| Maylise Nastar | Directrice de thèse | Ingénieur de recherches (CEA/DEN/DMN/SRMP) |
| Jean-Marc Roussel | Examinateur | Maître de conférences (Université d'Aix-Marseille/IM2NP) |
| Dallas Trinkle | Examinateur | Professeur (Université d'Illinois UIUC/MatSE) |

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

Ce travail a été réalisé dans le cadre du programme commun "CPR ODISSEE" financé par AREVA, CEA, CNRS, EDF et Mécachrome d'après le contrat n° 070551

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les deux rapporteurs de cette thèse, Fabienne Berthier et Yann Le Bouar, qui ont eu la lourde tâche d'évaluer les 250 pages du manuscrit pendant la période estivale. Leurs remarques et leurs questions m'ont permis de mieux apprécier certaines possibilités et limites de mon travail. Je remercie également les autres membres du jury, le président Michel Perez, ainsi que les examinateurs Éric Andrieu, Charlotte Becquart, Jean-Marc Roussel et Dallas Trinkle. Merci d'avoir fait partie de ce jury de soutenance, et j'espère avoir l'occasion de poursuivre avec chacun les discussions qui ont été tout juste amorcées lors de la phase des questions.

Un immense merci à Maylise Nastar qui a su me communiquer une passion pour la physique des matériaux (et notamment pour les $L_{ij}$) qui n'est pas prête de s'éteindre. Merci pour ton enthousiasme débordant, ton optimisme sans faille, ta curiosité sans limite et bien sûr ton savoir-faire et ton expérience. Tu m'as appris à remplacer les mots « complexe » et « difficile » par les mots « marrant » et « intéressant ». Mais surtout, je te remercie du fond du cœur de m'avoir fait confiance, et de m'avoir laissé du temps pour développer des modèles et des codes parfois inutiles. Merci d'avoir compris si vite la manière dont j'aime travailler. Je repenserai avec nostalgie aux « petits commentaires » de 8h15 qui se sont si souvent transformés en discussions effrénées jusqu'à la pause déjeuner.

Bien évidemment cette thèse n'aurait pas été la même si elle s'était déroulée ailleurs qu'au SRMP, et j'en viens donc à remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué à créer une ambiance de travail agréable et dynamique. J'adresse des remerciements particuliers à François Willaime et Fabrice Legendre pour m'avoir accueilli au sein du SRMP ; Patricia Matysiak qui résout tous nos problèmes en un tour de baguette magique, nous laissant tout le temps de nous amuser avec nos petits atomes ; Chu-Chun Fu pour nos très nombreuses discussions et notre étroite collaboration ; Thomas Jourdan pour le travail initié sur la dynamique d'amas et ses explications toujours limpides, j'espère sincèrement que nous pourrons poursuivre dans cette voie ; Bernard Legrand pour des discussions aussi amusantes que rigoureuses ; Frédéric Soisson pour les nombreuses heures passées avec toi et Maylise dans la pièce 107 (désolé d'avoir pris tous les livres !) ; Estelle Meslin et Marie Loyer-Prost, avec qui se fut un réel plaisir de se rapprocher de la branche expérimentale et de leurs belles images de la réalité ; Jean-Paul Crocombette pour ses remarques toujours pertinentes et formulées sur un ton à la fois tranchant et sympathique dont lui seul a le secret ; Emmanuel Clouet, avec qui cela a toujours été agréable de discuter de sciences et d'autres, avec une mention spéciale pour notre tête à tête à Walt Disney ; et également tous les autres permanents qui contribuent à faire du SRMP ce qu'il est, c'est-à-dire un endroit où je reviendrais travailler avec un plaisir non-dissimulé si l'occasion venait à se présenter.

Mais le SRMP n'est pas fait que de permanents, et les « jeunes » comme on les appelle, me laissent évidemment la tête remplie de souvenir. Une mention particulière pour Caroline, bien sûr, et pour ce bureau 108 chargé d'histoire et de vieille moquette qui nous a abrités pendant ces années. Ensemble nous avons mené une grande étude sur les comportements sociologiques des atomes : qui aime qui, pourquoi, quelles sont les causes de ruptures… un soap opéra marquant ! Un immense merci aux deux autres membres du G4 Dieppois, Nermine et Lucile en espérant que la Théorie CLassique de la Nucléation aura encore de longs et beaux jours devant elle. Un grand également aux camarades des premiers jours, Céline, Sandra, Oriane, Arun, Shradha, Daniel, Thomas, qui avaient tous l'air heureux à mon arrivée, ce qui fut évidemment très encourageant. Et je n'oublie évidemment pas ceux qui ont la chance d'être encore là-bas, Bérengère (merci pour le taxi !), Olivier, Maeva, Mickaël, Sofia, Lisa, Camille, Pierre. Bon courage à tous et j'espère vous revoir de temps à autres.

Un remerciement particulier s'adresse à Matthieu David, qui a été mon premier stagiaire. J'espère que

l'expérience t'a été aussi profitable qu'elle fut intéressante pour moi et je te souhaite une bonne réussite pour ta thèse.

Ma thèse faisait partie du CPR ODISSEE, dont je voudrais remercier les membres et le comité scientifique. Les réunions bi-annuelles du CPR ont été l'occasion de sortir le nez des équations et de réfléchir aux implications de mes résultats et à la façon de présenter des avancées souvent techniques à un public majoritairement constitué d'expérimentateurs. J'adresse des remerciements particuliers à Georges Martin, Alphonse Finel, Jean-Louis Boutard et Alain Barbu pour de nombreuses discussions stimulantes sur mes travaux.

Merci également à Pascal Bellon et Dallas Trinkle de m'avoir accueilli à l'Université d'Urbana-Champaign pendant un court séjour. De l'aperçu que j'ai eu, mon année de post-doc là-bas s'annonce enrichissante à tous points de vue.

Enfin, je dois remercier tout mon entourage « extra-professionnel », ceux qui ont eu la curiosité de me demander à chaque rencontre « tu travailles sur quoi déjà ? » et autres « alors, tu as trouvé quelque chose ? ». Je pense ici à mes chers parents, aux autres membres de la famille (toutes générations confondues) ainsi qu'aux amis, du collège versaillais au lycée berruyer, en passant par les musiciens écullois, et sans bien sûr oublier tous les outsiders. Last but not least comme on dit dans la langue de Shakespeare, un merci infini à Nawarti qui a été là dans d'innombrables moments clés de ce travail qui me tient tant à cœur. Ton soutien et ton optimisme sans faille m'auront permis de combler bien des lacunes au cours de ces années.

# Table des matières


**Introduction** **1**

**1 Effets des amas $V_nX_m$ sur la thermodynamique d'une solution solide de Fer-$\alpha$** **5**

1.1 Étude bibliographique . . . 6
1.1.1 Interactions lacunes-solutés interstitiels : mesures expérimentales . . . 6
1.1.2 Interactions lacunes-solutés interstitiels : modèles analytiques et calculs numériques 8
1.1.3 Modèles d'Ising et techniques d'exploration de l'espace configurationnel . . . 12
1.1.4 Limites de solubilité des solutés C, N et O dans la ferrite . . . 13
1.1.5 Énergie de formation des lacunes dans le fer . . . 15
1.1.6 Bilan de l'étude bibliographique . . . 19
1.2 Méthodes . . . 19
1.2.1 Simulations Monte Carlo à l'échelle atomique . . . 19
1.2.1.1 Algorithme Metropolis . . . 19
1.2.1.2 Algorithme à temps de résidence . . . 20
1.3 Développement d'une méthode de calcul des énergies libres de liaison d'amas lacunes-solutés à partir d'un Hamiltonien d'Ising de multiplets . . . 21
1.3.1 Développement d'un modèle d'Ising à l'échelle atomique . . . 22
1.3.1.1 Système binaire Fe-$V$ . . . 23
1.3.1.2 Systèmes binaires Fe-C, Fe-N et Fe-O . . . 27
1.3.1.3 Systèmes ternaires Fe-$V$-C, Fe-$V$-N et Fe-$V$-O . . . 28
1.3.1.4 Synthèse des modèles d'interaction pour les systèmes Fe-$V$-$X$ . . . 30
1.3.2 Développement d'une méthode itérative et déterministe de calcul d'énergies libres de liaison d'amas . . . 32
1.3.2.1 Principe de la méthode . . . 33
1.3.2.2 Calcul de l'entropie de configuration . . . 36
1.3.2.3 Application aux systèmes Fe-$V$-$X$ . . . 38
1.3.3 Développements basse température (LTE) . . . 39
1.3.3.1 LTE dans un ensemble Grand-Canonique . . . 40
1.3.3.2 Notion de contre-termes . . . 41
1.4 Évaluation de l'impact des amas lacunes-solutés sur les propriétés thermodynamiques macroscopiques de la solution solide . . . 42
1.4.1 Calcul des distributions d'équilibre d'amas en LTE . . . 43
1.4.1.1 LTE pour le système Fe-$V$-$X$ . . . 43
1.4.1.2 Comparaison des distributions d'équilibre d'amas obtenues par simulation MC atomique et par LTE . . . 45

1.4.1.3 Convergence en taille d'amas des LTE . . . 46
1.4.2 Diagrammes de phases Fe-$X$ dans la région riche en Fe : rôle des lacunes . . . 47
1.4.2.1 Diagrammes de phase en LTE . . . 47
1.4.2.2 Calcul des potentiels chimiques d'équilibre . . . 48
1.4.2.3 Effet des lacunes thermiques sur les limites de solubilité des solutés C, N et O dans $\alpha$-Fe . . . 52
1.4.3 Énergie de formation des lacunes : rôle des impuretés . . . 58
1.4.3.1 Énergie de formation effective des lacunes en LTE pour les systèmes Fe-$V$-$X$ . . . 58
1.4.3.2 Énergie de formation effective des lacunes en LTE pour le système Fe-$V$-CNO . . . 59
1.4.3.3 Ré-interprétation des mesures par $\mu$SR . . . 62
1.4.3.4 Ré-interprétation des mesures par PAS . . . 66
1.5 Conclusions du chapitre 1 . . . 68

**2 Coefficients de transport d'amas 69**
2.1 Étude bibliographique . . . 70
2.1.1 Équations phénoménologiques de diffusion . . . 70
2.1.2 Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique . . . 76
2.1.3 Corrélations cinétiques . . . 79
2.1.4 Mobilités d'amas . . . 82
2.1.5 Interaction lacunes-solutés et conséquences sur les propriétés cinétiques . . . 83
2.1.6 Bilan de l'étude bibliographique . . . 85
2.2 Méthodes : Champ-moyen auto-cohérent (SCMF) . . . 86
2.3 Champ moyen auto-cohérent pour deux mécanismes de diffusion simultanés . . . 89
2.3.1 Extension du formalisme SCMF aux systèmes lacune-solutés interstitiels . . . 90
2.3.2 Définition des coefficients de transport d'amas dans une solution solide diluée . . . 94
2.3.3 Développement d'un code de calcul automatisé des coefficients $L^{eq}_{\alpha\beta}(c_i)$ à partir des fréquences de saut atomiques . . . 98
2.4 Matrices d'Onsager d'amas . . . 103
2.4.1 Paramétrisation thermodynamique et cinétique . . . 103
2.4.2 Étude de la convergence des interactions cinétiques et des coefficients de transport 108
2.4.3 Comparaison SCMF/AKMC . . . 110
2.4.4 Exemple de calcul SCMF simplifié pour une paire $VX$ . . . 111
2.4.5 Convergence de la composante mobilité d'un coefficient de transport d'amas . . . 115
2.4.6 Importance des corrélations cinétiques . . . 119
2.4.7 Effet des sauts seconds voisins . . . 123
2.4.8 Calcul des coefficients de transport $L_{\alpha\beta}(VX)$, $X$ = C, N, O . . . 124
2.5 Conclusions du chapitre 2 . . . 128

**3 Évolution d'une solution solide hors équilibre 131**
3.1 Étude bibliographique . . . 132
3.1.1 Caractérisation d'aciers obtenus sans transition $\alpha$-Fe$\rightarrow\gamma$-Fe . . . 132
3.1.2 Précipitation des carbures sous irradiation . . . 134
3.1.3 Méthodes de contrôle de la microstructure d'un acier . . . 137

3.1.4 Effets généraux de l'irradiation sur la microstructure d'un matériau . . . . . 139
3.1.5 Bilan de l'étude bibliographique . . . . . 139
3.2 Précipitation de la cémentite dans une solution solide de Fer-$\alpha$ . . . . . 140
3.2.1 Construction d'un carbure $Fe_3C$ sur le réseau BCC de la ferrite . . . . . 141
3.2.2 Simulation AKMC de la précipitation de la phase $\alpha - Fe_3C$ . . . . . 148
3.2.3 Discussion . . . . . 154
3.3 Calcul de diagrammes d'équilibre de phases dynamiques sous irradiation . . . . . 156
3.3.1 Couple de diffusion $\alpha$-Fe/$\alpha$-$Fe_3C$ sous irradiation . . . . . 156
3.3.2 Limites de solubilité pour un équilibre contraint . . . . . 160
3.3.3 Idée d'expérience : mesure de concentrations hors d'équilibre de lacunes . . . . 162
3.4 L'hypothèse d'équilibre local : conditions de validité . . . . . 164
3.5 Développement d'un nouveau formalisme de dynamique d'amas . . . . . 172
3.5.1 Revue critique du formalisme de dynamique d'amas classique . . . . . 173
3.5.2 Insertion des couplages de flux dans un formalisme de DA classique . . . . . 176
3.5.3 Développement du "Random Walk Cluster Dynamics" . . . . . 178
3.5.3.1 Paramétrisation des propriétés des amas . . . . . 178
3.5.3.2 Commentaires préliminaires . . . . . 179
3.5.3.3 Diffusion d'un amas . . . . . 180
3.5.3.4 Dissociation d'un amas . . . . . 181
3.5.3.5 Rencontre de deux amas . . . . . 184
3.5.3.6 Réaction entre deux amas proches $\{i, j\}$ . . . . . 186
3.5.3.7 Diffusion entre cellules homogènes . . . . . 189
3.5.4 Commentaires et perspectives concernant le formalisme RWCD . . . . . 191
3.6 Conclusion du chapitre 3 . . . . . 193

**4 Modélisation de la formation et de l'évolution des cavités à l'échelle atomique 195**
4.1 Étude bibliographique . . . . . 196
4.1.1 Énergies de surface dans le fer pur . . . . . 196
4.1.2 Effets de taille finie sur la construction de Wulff . . . . . 198
4.1.3 Modificateurs des énergies de surface : effets de température . . . . . 199
4.1.4 Modificateurs des énergies de surface : effets de l'environnement chimique . . . 201
4.1.5 Cinétiques d'évolution des particules . . . . . 202
4.1.6 Diffusion de surface . . . . . 204
4.1.7 Bilan de l'étude bibliographique . . . . . 208
4.2 Méthodes : construction de Wulff . . . . . 209
4.3 Énergies de surface dans le fer-$\alpha$ . . . . . 212
4.3.1 Calcul des énergies de surface de bas indices cristallographiques . . . . . 212
4.3.2 États excités d'une surface en LTE . . . . . 221
4.3.3 Forme d'équilibre d'une cavité : effets de taille finie . . . . . 227
4.4 Mécanismes d'évolution des cavités à l'échelle atomique . . . . . 237
4.4.1 Modélisation de la coagulation de deux cavités . . . . . 238
4.4.2 Modélisation de la migration d'une cavité . . . . . 241
4.4.3 Modélisation de la dissolution d'une cavité . . . . . 246
4.5 Conclusions du chapitre 4 . . . . . 250

**Conclusions** **251**

**Annexes** **260**
A Concentration d'équilibre de lacunes dans le métal pur . . . 260
B Valeurs des interactions de l'Hamiltonien . . . 262
C Vérification des lois capillaires à l'échelle atomique . . . 264
C.1 Amas de lacunes dans le fer-$\alpha$ . . . 264
C.2 Amas d'oxygène dans le fer-$\alpha$ . . . 267
D Convergence en taille d'amas des LTE . . . 271
D.1 Formules générales . . . 271
D.2 Solution solide Fe-O . . . 273
D.3 Calcul de l'équilibre solution solide / oxyde . . . 275
D.4 Équilibre avec un oxyde différent de celui prédit par le modèle d'interaction . . . 279
D.5 Notre cas d'étude : système Fe-$V$-O . . . 281
E Magnétisation réduite du fer en champ moyen de point . . . 284
F Résolution du LTE en solution solide multi-composants . . . 287
G Exemple de fichier d'entrée pour le code de calcul automatisé des coefficients de transport d'amas . . . 290
H Calcul de profils de ségrégation induite sous irradiation . . . 301
H.1 Profils de ségrégation induite sous irradiation . . . 301
H.2 Calcul des facteurs thermodynamiques $\xi_{\alpha\beta}$ . . . 303
H.3 Commentaires . . . 304

**Bibliographie** **307**

# Introduction

Les aciers ont largement participé au développement des civilisations et sont encore aujourd'hui abondamment utilisés dans divers domaines industriels. La résistance mécanique des aciers, ainsi que la multitude de variations des propriétés accessibles en contrôlant la microstructure par l'addition d'éléments d'alliage et les traitements thermiques, en font un matériau de choix pour l'industrie nucléaire et ses exigences considérables. Les réacteurs à eau pressurisée actuellement en fonctionnement sont un exemple concret de cette affirmation : les aciers y sont utilisés pour la cuve et son revêtement intérieur, le circuit primaire, le pressuriseur, l'enveloppe des générateurs de vapeurs et les internes de cuve, avec des nuances d'alliages et des microstructures différentes pour chacune de ces applications. Ces matériaux sont, en fonction de leur position dans le réacteur, soumis à des températures élevées, des contraintes mécaniques importantes (notamment en cas d'accident), un environnement chimique corrosif et bien sûr à l'irradiation aux neutrons. Cette combinaison de sollicitations entraîne toute une variété de phénomènes spécifiques à l'industrie nucléaire : gonflement, fluage sous irradiation, durcissement, corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation. Du point de vue de la sûreté de ces réacteurs et de leur rentabilité économique, la bonne compréhension de ces phénomènes est d'une importance capitale pour pouvoir prédire le comportement des matériaux en service ainsi que leur durée de vie. La réalisation des objectifs affichés pour les réacteurs du futur (GenIV et Fusion) nécessite de développer des matériaux capables de résister à un environnement encore plus agressif, c'est-à-dire à des températures plus élevées et à des doses d'irradiation plus importantes. Les aciers figurent encore en bonne place parmi les matériaux candidats, notamment les aciers ferrito-martensitiques renforcés par dispersion d'oxydes (ODS) qui présentent une très bonne résistance au gonflement et au fluage d'irradiation. Leurs concurrents sont les céramiques (SiC, TiC) et les alliages à base nickel (Haynes 230, Inconel 617) [335, 332]. La modélisation du vieillissement des aciers en réacteurs nucléaires est donc un sujet d'intérêt présent et futur.

Un acier contient invariablement du carbone, puisque c'est l'élément d'alliage qui, ajouté au fer dans de faibles proportions, permet d'obtenir l'acier et les propriétés mécaniques qui lui sont associées. L'ajout d'azote permet également de contrôler dans une certaine mesure la microstructure d'un acier. Enfin, l'oxygène est toujours présent dans un acier, en général à cause d'une contamination par le milieu extérieur (oxydation). La concentration en oxygène est cependant très faible dans la matrice de fer. En plus de ces impuretés, le métal contient nécessairement des défauts structuraux, et notamment des lacunes qui, rappelons-le, sont des défauts d'équilibre. La concentration de ces lacunes peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à la concentration d'équilibre thermique lorsque le matériau se trouve hors d'équilibre, cet état étant entretenu par une force externe : c'est le cas d'un matériau sous irradiation, broyage ou déformation plastique sévère. À l'échelle microscopique, les lacunes sont d'une importance capitale puisque ce sont elles qui gouvernent la diffusion des espèces substitutionnelles et donc les cinétiques des transitions de phases contenants ces espèces. En résumé, un acier contient nécessairement (entre autres) les trois solutés interstitiels cités ci-dessus (C, N et O), ainsi que des lacunes.

Dans la mesure où les interactions entre lacunes et solutés interstitiels peuvent s'avérer importantes, une bonne compréhension de ces interactions et de leurs conséquences permettrait de mieux maîtriser la microstructure et les propriétés d'un acier.

Une étude expérimentale des interactions lacunes-solutés interstitiels s'avère en pratique difficile car ces espèces et ces défauts se trouvent en quantités très faibles dans une solution solide de fer, quantités qui sont souvent inférieures ou de l'ordre du niveau de détection des appareils (typiquement $10^{-6}$ atomique), si bien qu'il est impossible de les quantifier avec une précision satisfaisante dans cette phase. Il est donc nécessaire d'étudier ces systèmes via des méthodes analytiques et numériques, du moins dans un premier temps. Certaines expériences fournissent des mesures indirectes de ces interactions lacunes-solutés interstitiels, et peuvent donc être analysées à la lumière des modèles théoriques dans un second temps. Les aciers réels contiennent généralement plusieurs phases formant une microstructure plus ou moins compliquée, et de nombreux éléments d'addition. La physique des interactions lacunes-solutés interstitiel se déroule à l'échelle atomique, et il n'est pas encore possible aujourd'hui d'étudier un matériau aussi complexe à une échelle aussi fine. Nous avons donc choisi de limiter notre étude aux solutions solides de fer-$\alpha$ contenant des lacunes ($V$) et des solutés ($X$ =C, N ou O). Ce système modèle peut paraître simpliste, mais il présente déjà une riche palette de phénomènes physiques intéressants qui seront vraisemblablement toujours présents dans des matériaux plus complexes. Les méthodes classiques de physique des matériaux permettent en général de traiter soit les alliages concentrés (concentrations de l'ordre de quelques pourcents), soit les solutions solides diluées. Pour ces dernières, il est supposé que l'interaction entre deux constituants très dilués est limitée, ce qui permet de formuler plusieurs hypothèse simplificatrices du problème. Ces arguments ne s'appliquent pas au système qui nous intéresse, car des calculs de structure électronique ont montré que l'interaction entre $V$ et $X$ était très forte. Ainsi, la concentration d'amas de $n$ lacunes et $m$ solutés interstitiels ($V_nX_m$) peut s'avérer importante malgré la faible valeur des concentrations nominales de ces constituants. Une étude précise de ces amas, de leurs conditions de formation et de leurs cinétiques d'évolution présente donc un double intérêt : d'une part un intérêt théorique, car il est nécessaire de développer ou d'améliorer certaines méthodes de physique statistique pour qualifier ces amas de quelques constituants dans une solution solide très diluée ; d'autre part un intérêt pratique, puisqu'il s'agit de déterminer dans quelle mesure ces amas et leurs effets sont négligeables, et surtout dans quels cas ils modifient (et peut-être contrôlent) le vieillissement de la solution solide. Par exemple pour un matériau irradié, il est couramment supposé que les solutés interstitiels piègent cinétiquement les lacunes. Si c'est bien le cas, une concentration importante d'amas $V_nX_m$ immobiles entraînerait une chute des coefficients de diffusion des atomes substitutionnels (par rapport au cas idéal où le matériau ne contient pas de solutés), bloquant ainsi certaines transformations de phase.

L'objectif de cette étude est donc de modéliser l'impact des amas lacunes-solutés interstitiels sur le vieillissement d'une solution solide de Fer-$\alpha$ hors et sous irradiation.

Notre démarche a tout d'abord consisté à déterminer dans quelles conditions (température et concentrations nominales de solutés) les amas $V_nX_m$ étaient présents dans la solution solide dans des proportions non-négligeables à l'équilibre thermique. Par non-négligeables, nous entendons suffisantes pour modifier certaines propriétés thermodynamiques qui sont liées à l'énergie libre de la solution solide, *i.e.* les limites de solubilité des solutés et la concentration totale de lacunes dans le système. Pour cela, nous nous sommes largement appuyés sur les nombreux calculs de structure électronique de Caroline Barouh et Chu-Chun Fu, à partir desquels nous avons pu construire des modèles d'interaction à l'échelle atomique de type Ising (Sec. 1.3.1). Une nouvelle méthode d'exploration de l'espace de configuration des amas a ensuite été développée dans le but de calculer, à partir de nos Hamiltoniens d'Ising, des énergies

libres d'amas $V_nX_m$ (Sec. 1.3.2). Les développements basse températures (LTE) sont particulièrement adaptés à l'étude de ces amas de quelques constituants en solution solide. Cette méthode permet de calculer une très bonne approximation de l'énergie libre d'une solution solide diluée à partir des énergies libres d'amas (Sec. 1.4.1). Il a alors été possible de mettre en avant le rôle des lacunes d'équilibre dans le calcul des limites de solubilité des solutés (Sec. 1.4.2), ainsi que celui des solutés dans l'augmentation de la concentration totale de lacunes en solution solide (Sec. 1.4.3). Cette première partie de nos travaux a fait l'objet de deux publications [20, 265].

Sachant alors que des concentrations non-négligeables (au sens évoqué plus haut) d'amas $V_nX_m$ existent en solution solide, il est devenu nécessaire d'évaluer leurs propriétés cinétiques, et de déterminer si les fortes énergies de liaison qui assurent leur stabilité thermodynamique entraînent nécessairement leur immobilité. Les simulations Monte Carlo ne permettant pas de traiter ce système avec la précision nécessaire, nous nous sommes tournés vers les méthodes analytiques, et notamment la méthode de champ moyen auto-cohérent (SCMF), développée principalement par Maylise Nastar [232, 15, 103, 229, 219]. Il a tout d'abord fallu adapter cette méthode au système Fe-$V$-$X$ pour lequel deux espèces migrent sur deux sous-réseaux différents et selon deux mécanismes de diffusion différents (Sec. 2.3.1). Les expressions analytiques issues de la méthode SCMF donnent un point de vue détaillé sur les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique. L'analyse de ces expressions nous a permis de définir une mobilité et un coefficient de dissociation intrinsèques d'amas, quantités pour lesquelles aucune définition rigoureuse n'avait été publiée jusqu'à présent (Sec. 2.3.2). Profitant de l'expérience accumulée sur l'utilisation du SCMF depuis ses premiers développements, nous avons dédié une partie de notre temps à l'écriture d'un code de calcul automatisé des coefficients de transport à partir des fréquences de saut atomiques, code complexe puisqu'il se veut applicable à une large gamme de systèmes (Sec. 2.3.3). Ce code a ensuite été utilisé pour calculer les coefficients de transport et les coefficients de couplage de flux (Sec. 2.4.8) des paires lacunes-solutés interstitiels.

Après l'étude des propriétés thermodynamiques et cinétiques de la solution solide, nous nous sommes penchés sur l'effet des amas $V_n\mathrm{C}_m$ sur les premiers instants de la cinétique de précipitation d'un carbure depuis la solution solide. Pour cela, nous avons imaginé un carbure modèle que nous appelons cémentite-$\alpha$, qui dans la réalité pourrait correspondre à un carbure métastable et cohérent avec la matrice de ferrite (Sec. 3.2.1). Nous avons alors étudié le rôle des lacunes et des interactions $V$-C dans les premiers instants de la précipitation de ce carbure modèle (Sec. 3.2.2). Dans ce but, nous nous sommes appuyés sur le code Monte Carlo développé par Dominique Gendt pendant sa thèse sur les carbures de niobium [108], code que nous avons adapté à notre système en y ajoutant notamment la prise en compte de modèles d'interaction complexes. La concentration stationnaire de lacunes dans un système maintenu hors équilibre est élevée, ce qui amplifie les effets liés aux interactions $V$-C. Dans ce contexte, notre carbure modèle cémentite-$\alpha$ a servi à explorer, via les simulations Monte Carlo, l'effet d'une sursaturation de lacunes sur la répartition des atomes de solutés entre la solution solide et la phase précipitée (Sec. 3.3.1). Ces simulations sont cependant difficiles à mener, ce qui nous a poussés à nous tourner une fois de plus vers des méthodes analytiques de physique statistique. Celles-ci reposent nécessairement sur l'hypothèse d'équilibre local, d'où notre réflexion sur les conditions de validité de cette hypothèse (Sec. 3.4). Ces méthodes analytiques (LTE, SCMF) nous apportent des informations précieuses sur des phénomènes considérés de manière isolés (*e.g.* la variation des limites de solubilité en présence de lacunes) mais ne permettent pas de traiter la complexité d'une solution solide plus réaliste au sein de laquelle de nombreux phénomènes sont en compétition. Il est alors devenu nécessaire de quitter l'échelle atomique pour attaquer le problème à l'échelle des amas. En collaboration avec Thomas Jourdan, nous nous sommes appuyés sur la connaissance acquise au chapitre 2 (et notamment sur la définition des mobilités d'amas) pour repenser

les équations de dynamique d'amas (cinétique chimique homogène) et y inclure notamment les couplage de flux entre cellules de manière quantitative (Sec. 3.5).

Enfin, après avoir exploré les petits amas lacunes-solutés, nous nous sommes penchés sur les amas de taille plus importante. Ce travail a été lancé en collaboration avec Estelle Meslin, Marie Loyer-Prost, Frédéric Soisson et Fabrice Legendre qui ont observé des cavités dans du fer pur irradié au microscope électronique en transmission, à température ambiante et au cours d'un recuit. Nous avons cherché à comparer les formes d'équilibre ainsi observées aux prédictions de nos modèles d'interaction (Sec. 4.3.1), et avons particulièrement étudié les variations de forme d'équilibre dues aux effets de température (Sec. 4.3.2) et à la nature discrète du réseau (Sec. 4.3.3). D'un point de vue cinétique, nous nous sommes attachés à décrire, à partir de simulations Monte Carlo, les mécanismes d'évolution des cavités à l'échelle atomique, à savoir la coagulation (Sec. 4.4.1), la migration (Sec. 4.4.2) et la dissolution (Sec. 4.4.3).

# Chapitre 1

# Effets des amas $V_nX_m$ sur la thermodynamique d'une solution solide de Fer-$\alpha$

Les métaux ne sont jamais purs ni parfaits car ils contiennent invariablement des impuretés et des défauts structuraux. Ces défauts peuvent être ponctuels (lacunes et auto-interstitiels), linéaires (dislocations), surfaciques (boucles de dislocation, joints de grains, surfaces libres) ou encore volumiques (cavités, tétraèdres de faut d'empilement). Les formes et densités de ces défauts sont pour l'essentiel liées à l'histoire du matériau et aux traitements thermiques par lesquels il est passé. La lacune est un défaut de structure qui, contrairement aux autres, sera toujours présent, quelque soit la méthode d'élaboration du système. Ce défaut d'équilibre correspond à l'absence d'un atome sur un site de la matrice, ce qui augmente l'énergie interne du système car les atomes de fer voisins de la lacune perdent une partie de leur énergie de cohésion. Cette déstabilisation est contrebalancée par l'entropie de configuration ainsi créée : la concentration d'équilibre de lacunes est donc fonction de la température (*cf.* la démonstration donnée dans l'annexe A). La présence d'impuretés dans le matériau est le résultat d'une contamination par l'environnement extérieur et les concentrations d'impuretés sont typiquement de l'ordre de $\sim 1$ appm (atomic part per million, ce qui correspond à une concentration atomique de $10^{-6}$) dans le fer de ultra-haute pureté [288, 64, 196].

L'objectif de ce chapitre est de comprendre dans quelles conditions de température et de concentration les amas de $n$ lacunes et $m$ solutés $(V_nX_m)$ existent en solution solide en quantités suffisantes pour affecter les propriétés thermodynamiques d'une solution solide de Fer-$\alpha$. Le terme amas fait référence à la présence simultanée de plusieurs constituants dans un volume local dont la distance caractéristique est une fonction de la portée des interactions thermodynamiques entre ces constituants. Plus précisément nous souhaitons éclaircir le rôle des lacunes sur les limites de solubilité des impuretés, *i.e.* le diagramme de phase du système, et mettre en avant l'influence des impuretés sur la concentration totale de lacunes en solution solide. Seules les impuretés (ou solutés) carbone, azote et oxygène ont été considérées dans cette étude : $X =$C, N ou O, car ce sont des impuretés systématiquement rencontrées dans les alliages base Fer. De plus, le C est un élément d'alliage de base des aciers, tandis que l'oxydation de surface (systématique) du métal impose nécessairement une certaine concentration d'oxygène en solution solide. L'azote se trouvant entre le carbone et l'oxygène dans le tableau périodique de Mendeleïev, il est un élément de comparaison intéressant.

Pour répondre à ces questions, il faut connaître la force des interactions entre lacunes et solutés (Sec. 1.3.1) et disposer de méthodes statistiques adéquates pour connaître les différents amas envisageables (Sec. 1.3.2), ainsi que leurs concentrations respectives en fonction de paramètres tels que la température

et les concentrations nominales d'impuretés (Sec. 1.4.1). Ces outils permettront finalement de calculer les limites de solubilité des solutés en solution solide (Sec. 1.4.2) ainsi que les concentrations d'équilibre de lacunes (Sec. 1.4.3).

## 1.1 Étude bibliographique

### 1.1.1 Interactions lacunes-solutés interstitiels : mesures expérimentales

La connaissance précise des propriétés cinétiques des lacunes est d'une importance capitale puisque les espèces substitutionnelles migrent par mécanisme lacunaire, c'est-à-dire qu'elles se déplacent vers un site inoccupé, créant ainsi une nouvelle lacune, comme si celle-ci s'était déplacée. Seulement, les concentrations d'équilibre de lacunes dans le fer sont très faibles ($[V] \sim 10^{-36}$ à $T$ = 300 K), ce qui en fait un objet très difficile à observer et caractériser expérimentalement de manière directe. Ainsi, différentes méthodes de mesures indirectes ont vu le jour, notamment les expériences de recuit de résistivité. Elles consistent à recuire un matériau hors d'équilibre depuis les basses températures où les processus de diffusion sont trop lents pour être significatifs sur la durée de l'expérience. Au fur et à mesure que la température augmente, différents processus ont lieu, en fonction de l'énergie d'activation caractéristique qui leur est attribuée. L'activation de ces processus peut être détectée de plusieurs manières. La comparaison des résultats obtenus par différents groupes a très tôt donné des résultats dispersés, dispersion qui fut attribuée à la différence de pureté des échantillons. Si cette conclusion était juste, cela signifiait que les lacunes interagissait fortement avec les impuretés du matériau, et que les recuits de résistivité pouvaient constituer un outil de choix pour caractériser ces interactions de manière fine.

Cependant, dès 1968, Johnson avait construit un modèle cinétique d'agglomération des lacunes lors d'un recuit à partir d'équation de cinétique chimique homogène (rate theory), et ses simulations numériques expliquaient que l'analyse des données isothermes ou isochrones des recuits ne permettait pas toujours de dévoiler les mécanismes réels d'évolution sans ambiguïté [150]. Une décennie plus tard, Ballufi écrivit une article de revue visant à dresser un bilan de l'état de compréhension des expériences de recuits consécutifs à une trempe ou une irradiation basse température du matériau [14]. Il souligne la difficulté d'obtenir des informations fiables, difficulté qui découle de la complexité et de la simultanéité des phénomènes impliqués :

- les distributions de défauts créées lors de l'irradiation ou lors de la trempe, ainsi que leurs évolutions au cours du recuit, ne sont pas connues ;
- la géométrie et la densité des puits de défauts évolue au cours du recuit, et l'efficacité des puits est fonction de la température et de la sursaturation de défauts ;
- les propriétés thermodynamiques et cinétiques des défauts sont fonctions de la pureté du matériau et sont également affectées par les champs élastiques à proximité des autres défauts et des puits ;
- enfin, l'hypothèse d'équilibre local n'est pas vérifiée en règle générale, sauf pour de faibles densités de puits et des températures de recuit élevées.

Ces difficultés d'interprétation n'ont cependant pas freiné l'engouement des groupes de recherche pour cette technique, mais ont donné lieu à des débats féroces dans les années 80 à propos de la caractérisation des lacunes dans le fer-$\alpha$. D'un côté, les partisans du "one-interstitial model" [1], qui attribuent le troisième

1. Dans le "one-interstitial model", il est supposé que tous les auto-interstitiels migrent au cours du premier processus des recuits de résistivité, principalement sous forme de dumbbell. Dans le "two-interstitial model", il est supposé qu'une partie des auto-interstitiels migre sous forme de crowdions lors du premier processus, et que l'autre partie des auto-interstitiels migre

processus du recuit de résistivité à la migration des mono-lacunes. Ce processus intervient à $T$ = 220 K, ce qui permet d'attribuer à la lacune une énergie de migration $E_m(V) = 0.55$ eV. De l'autre côté, les partisans du "two-interstitial model" pour qui c'est le quatrième processus du recuit qui correspond à la migration des mono-lacunes. Ce processus apparaît à $T$ = 520 K, soit $E_m(V) = 1.30$ eV. Au début de ces débats, certains ont avancé que les contradictions observées résultaient probablement des différences de pureté des échantillons étudiés, et de la forte sensibilité de la méthode aux interactions entre lacunes et impuretés. Ce débat est donc à l'origine d'études expérimentales poussées sur l'interaction entre les lacunes et les atomes de carbone, puis plus tard entre les lacunes et les atomes d'azote.

En 1980, Hautojärvi *et al.* étudient l'interaction $V$-C en utilisant la spectroscopie par annihilation de positons (PAS pour Positron Annihilation Spectroscopy [2]) pour détecter les différents processus qui se succèdent pendant le recuit [123]. Trois échantillons de fer avec (respectivement$[C] < 5$, $[C] = 50$ et $[C] = 750$ appm, et dans les trois cas $[N] < 5$ appm [3]) ont été irradiés aux électrons à basse température, puis recuits. Une mesure du temps de vie moyen des positons est effectuée à chaque étape du recuit, ce qui permet d'estimer la concentration et l'environnement local des défauts lacunaires dans le système. D'après leur analyse, les paires $V$C sont formées lors du troisième processus ($T$ = 220 K), par migration des mono-lacunes qui sont ensuite piégées par les atomes de C. Ces paires restent sensibles au PAS, mais le temps de vie des positons est plus faible que pour les lacunes isolées (160 psec, contre 175 psec pour une mono-lacune, et 115 psec dans le fer sans défauts). Cette donnée montre que l'atome de C ne se trouve pas sur le site substitutionnel vide, mais dans une position décalée, de sorte que la densité locale d'électrons dans la lacune augmente peu par rapport à une lacune isolée. Des expériences complémentaires du même groupe attribuent le processus qui a lieu à $T$ = 490 K à la disparition des paires $V$C par dissociation des lacunes [307]. Cette température correspond à une énergie d'activation de 1.40 eV. L'énergie de dissociation d'une paire est considérée égale à la somme de l'énergie de migration du constituant qui se dissocie (ici la lacune, $E_m(V) = 0.55$ eV) et de l'énergie de liaison. D'après ce modèle, l'énergie de liaison de la paire $V$C est estimée à $E^{bt}(V\mathrm{C}) = 0.85$ eV.

L'année suivante, Takaki *et al.* ont également étudié des échantillons de fer de différentes pureté (respectivement$[C] < 1$, $[C] = 15$ et $[C] = 67$ appm) [288] . Les différents processus d'évolution de la population de défauts sont cette fois détectés par modification de la résistivité électrique du matériau, qui diminue lorsque les défauts disparaissent du matériau. Ils confirment le scénario précédent [123, 307] mais trouvent une énergie de liaison $V$C plus élevée : $E^{bt}(V\mathrm{C}) = 1.10$ eV.

Les recuits d'un matériau irradié à $T$ = 77 K par des neutrons de fission (d'énergie supérieur à 0.1 MeV) ont été analysés par spectroscopie d'annihilation de positons et par suivi de l'évolution de la résistivité électrique [124]. Un nouveau processus apparaît pour 140 K < $T$ < 200 K, et est interprété comme le réarrangements de petits amas de lacunes, formés à l'intérieur de la cascade d'irradiation, puisque le contenu en C n'influence pas ce processus et que les lacunes ne sont pas encore mobiles à

sous forme de dumbbell lors du troisième processus.

2. Le principe d'une expérience de PAS est d'injecter des positons dans le matériau à partir d'une source radioactive. On utilise généralement une source radioactive $\beta^+$ de $^{22}\mathrm{Na}$ pour laquelle la création du positon s'accompagne de l'émission simultanée d'un rayon gamme de 1.28 MeV. Les positons s'annihilent en rencontrant les électrons du métal, et cette réaction produit deux photons $\gamma$ d'une énergie proche de 511 keV. L'intervalle de temps qui sépare la création du positon et sont annihilation (les deux instants étant repérés par la détection du rayonnement $\gamma$ correspondant) est le temps de vie du positon dans le métal. Un défaut lacunaire est une zone où la densité électronique locale est plus faible : le temps de vie du positon va donc augmenter lorsque celui-ci rencontre une lacune. La mesure du temps de vie des positons apporte donc des renseignements sur la concentration de lacunes dans le système. Celle-ci peut également se déduire de l'analyse de la distribution en énergie des rayons $\gamma$ (mesure par élargissement Doppler).

3. Ces concentrations de carbone et d'azote ont été mesurées par frottement interne.

ces températures. Par la suite, d'autres travaux ont montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre une irradiation aux neutrons de fission et une irradiation aux neutrons de fusion (énergie de 14 MeV) [205].

Toutes ces études se sont concentrées sur l'interaction entre les lacunes et les atomes de carbone. Récemment, Nikolaev *et al.* ont réalisé de nouveaux recuits de résistivité sur des échantillons de fer irradiés aux électrons de 5 MeV [236]. Ces échantillons contenaient quelques appm d'azote, et d'après leur analyse, le pic de résistivité à $T$ = 250 K, qui n'apparaît pas dans les échantillons Fe-C, doit être attribué à la dissolution des paires $V$N, ce dont ils tirent une énergie de liaison très faible entre $V$ et N : $E^{bt}(V\mathrm{N}) = 0.10 - 0.15$ eV. Dans leur expérience, la dissociation des paires $V$C est attribuée au pic de résistivité à $T$ = 350 K, et l'énergie de liaison $V$-C ainsi obtenue est plus faible que les estimations précédentes : $E^{bt}(V\mathrm{C}) = 0.35eV$.

Une autre façon de créer une sursaturation de lacunes est de tremper le matériau depuis les hautes températures. Par rapport à l'irradiation, on évite la formation d'auto-interstitiels, ce qui permet de simplifier l'analyse des recuits. Seulement dans le fer, la trempe est limitée par la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ à $T$ = 1185 K (changement de structure cristallographique de la matrice de fer de cubique centré vers cubique face-centré), ce qui limite grandement les sursaturations de défauts accessibles. Il semble que tous les essais de trempe rapide de la phase $\delta$ (cubique centré, $T$ > 1667 K) vers la phase $\alpha$ en essayant d'éviter la phase $\gamma$ aient échoué [269]. Seydel *et al.* ont réalisé une trempe d'un fer-$\alpha$ ferromagnétique de haute pureté depuis $T$ = 1030 K [269]. La différence de résistivité mesurée au cours de la trempe est compatible avec une énergie de formation de lacunes de l'ordre de 1.59 eV. Ces auteurs utilisent alors la valeur bien connue de l'énergie d'activation pour l'auto-diffusion du fer, $Q_{\mathrm{Fe}} = 2.91 \pm 0.04$ eV, issue des mesures de coefficients de diffusion de traceurs de fer (*e.g.* [213]). Cette énergie d'activation est égale à la somme de l'énergie de formation et de migration des mono-lacunes, ce qui permet d'en déduire : $E_m(V) = 1.26$ eV, procédure déjà utilisée par Schaefer avec des résultats quantitativement semblables [263]. Ils en concluent alors que la migration des mono-lacunes ne peut intervenir que dans le quatrième processus qui apparaît lors des recuits de résistivité. Selon leur analyse, la dissociation des paires $V$C a lieu à $T$ = 680 K, ce qui implique $0.40$ eV$< E^{bt}(V\mathrm{C}) < 0.70$ eV. C'est là le cœur du débat autour de l'énergie de migration des lacunes : l'énergie $E_m(V) = 0.55$ eV issue des analyses des recuits précédent n'est pas compatible avec la valeur de $Q_{\mathrm{Fe}}$, puisqu'elle entraînerait une forte énergie de formation de lacunes ($\sim 2.36$ eV), bien au-delà des mesures expérimentales (*cf.* § 1.1.5). Dans sa revue sur le sujet, Seeger, utilise ce type d'argument pour obtenir, à partir des mesures d'énergie de formation de lacune, $E_m(V) = 1.23 \pm 11$ eV [268].

### 1.1.2 Interactions lacunes-solutés interstitiels : modèles analytiques et calculs numériques

Suite à l'engouement général du début des années 80 pour les expériences de recuit qui permettaient d'estimer l'énergie de liaison $V$-C, McLellan a été le premier à s'intéresser à l'impact de cette liaison sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques des solutés interstitiels et des atomes de matrices. Dans les alliages Ni-C et Pt-C, l'accélération de la diffusion des atomes de matrice avec la concentration de C a été attribuée aux paires $V$C qui seraient plus mobiles que les mono-lacunes. Dans le cas de $\gamma$Fe-C, McLellan montre que l'accélération de l'auto-diffusion du fer est probablement due à un effet indirect : l'insertion de solutés dans la solution solide créé une distorsion locale du réseau qui, pour des concentrations de solutés suffisantes, modifie les énergies de formation et de migration des mono-lacunes [210]. D'autre part, il propose un modèle thermodynamique de solution solide diluée dont les inconnues sont

l'énergie de formation des lacunes et l'énergie de liaison de la paire $V$C [208] [4]. L'énergie de formation de lacunes est estimée d'après les données expérimentales de l'époque à 1.50 eV. Compte tenu des limites de solubilité du C (plusieurs ordres de grandeur au-dessus des concentrations d'équilibre de lacunes), il est supposé que ni l'énergie de formation du carbone, ni son coefficient de diffusion, n'est affecté par les lacunes. Finalement, en tenant un raisonnement dans l'ensemble grand-canonique pour calculer la concentration totale de lacunes en solution solide, McLellan trouve que la présence des atomes de C peut augmenter la concentration totale de lacunes de 2 ordres de grandeur comparé au cas sans C, mais que la faible mobilité des paires $V$C, liée à leur pré-supposée grande stabilité, n'implique pas d'accélération du coefficient d'auto-diffusion du fer. Son modèle analytique permet de fournir un graphe donnant, en fonction de la température et de la concentration nominale de C du système, la valeur de l'énergie de formation apparente des lacunes à l'équilibre thermique dans un alliage Fe-C (Fig. 1.1). La comparaison entre ces courbes et les données issues des mesures par spectroscopie d'annihilation de positons lui permet de conclure que $E^{bt}(V\mathrm{C}) < 0.75$ eV. Ces développements contiennent tous les ingrédients physiques nécessaires à une évaluation correcte de la concentration totale de lacunes à l'équilibre. Les seuls reproches que l'on peut faire à ce travail sont donc liés à la paramétrisation du modèle (*e.g.* valeur de l'énergie de formation de $V$ dans le fer pur) et à l'hypothèse que tous les amas plus gros que la paire $V$C sont en concentration négligeable à l'équilibre (par rapport à la concentration de la paire $V$C).

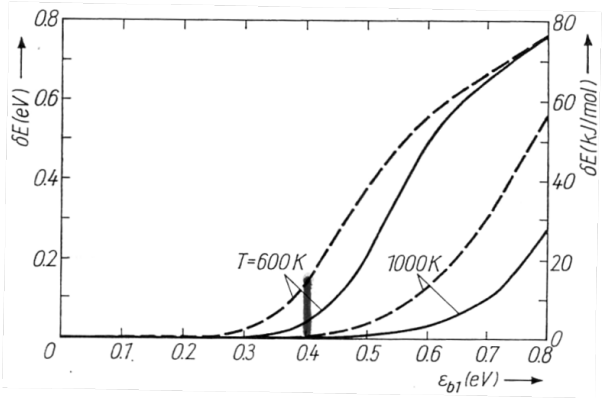



FIGURE 1.1 – Énergie effective de formation de lacunes en fonction de l'énergie d'interaction entre un atome de C et une lacune. L'énergie effective de formation de lacunes s'écrit $E^f(V) = E^f(V)_{|Fe} + \delta E$. $E^f(V)_{|Fe} = 1.50$ eV est l'énergie de formation de lacunes dans le fer pur, et $\delta E$ est la grandeur représentée. Les traits pleins correspondent à une concentration nominale de carbone $[\mathrm{C}] = 3 \times 10^{-5}$. Pour les traits pointillés, $[\mathrm{C}] = 1.5 \times 10^{-4}$. Figure reproduite d'après la Réf. [208].

Les interactions lacunes-solutés interstitiels ont de nouveau suscité l'intérêt des groupes de recherche dans les années 2000, lorsque les développements théoriques et informatiques ont permis de calculer ces interactions *ab initio* [72]. La grande stabilité de l'amas $V\mathrm{C}_2$, due à la liaison covalente entre deux atomes de C proches d'une lacune de fer, a encouragé l'étude des amas $V_nX_m$ plus gros que les paires

4. Lomer a été le premier à proposer une expression de la concentration d'équilibre de lacunes dans un alliage binaire dilué, sous l'hypothèse que les lacunes sont soit isolées, soit sous forme de paire avec un soluté substitutionnel [194]. Dorn et al. ont ensuite poussé le calcul plus loin en considérant que plusieurs atomes de solutés pouvaient être liés à une lacune [75]. Enfin Bérces *et al.* ont encore raffiné cette description en prenant en compte les différentes configurations envisageables pour un nombre donné de solutés substitutionnels autour d'une lacune [28]. Le modèle utilisé par McLellan est simplement une généralisation de ces approches aux solutés interstitiels [210, 208].

[72, 99, 243]. Först *et al.* ont ainsi calculé *ab initio* les énergies de liaison d'amas $V_nC_m$ avec $n = 1, 2$ et $1 < m < 6$ [94] , tandis que Fu *et al.* ont analysé ces mêmes amas, cette fois pour $0 < n < 4$ et $0 < m < 4$ [99, 154]. Domain *et al.* ont traité les interactions des solutés C et N avec la lacune, mais ont limité leur études aux amas plus petits que $VX_3$ [72], tandis qu'Ohnuma et al. ont étendu ces calculs jusqu'aux amas $VX_6$ [237]. Ces deux études montrent que C et N interagissent avec la lacune de façon similaire. L'oxygène semble avoir une énergie d'interaction beaucoup plus forte avec la lacune que C ou N, ce qui a été mis en avant par Fu *et al.* qui, d'après leurs calculs *ab initio*, ont identifié des configurations particulièrement stables d'amas $V_2$O et $VO_2$ [96]. Ce résultat a été confirmé deux ans plus tard par Jiang *et al.* [147].

Le développement des méthodes *ab initio* permet donc de paramétrer des simulations à l'échelle atomique ou à l'échelle des amas, et c'est ainsi qu'apparaissent les premières modélisations réalistes des expériences de recuit de résistivité. En 2004, Fu *et al.* réalisent des simulations de Monte Carlo cinétique sur évènements (EKMC) d'un recuit de résistivité dans du fer pur irradié aux électrons à basse température [98]. Les paramètres d'entrée du modèle, *i.e.* les énergies de liaison et de migration des amas de lacunes et d'auto-interstitiels ont été calculés *ab initio*. Ces simulations permettent de connaître à chaque instant la population de défauts dans le système, et ainsi de valider ou non les scénarios expérimentaux. Ces auteurs confirment l'attribution du troisième processus du recuit à la migration des lacunes, même si celui-ci intervient pour une température plus élevée que dans l'expérience ($E_m(V) = 0.67$ eV). Ils mettent en avant la contributions des amas $V_2$, $V_3$ et $V_4$ qui sont créés en concentrations non-négligeables au cours de ce troisième processus, par migration des mono-lacunes. Ces amas ne font pas apparaître de nouveau processus car d'après les calculs *ab initio*, ils sont plus mobiles que les lacunes et disparaissent aux mêmes températures que celles auxquelles ils sont créés. Le même groupe a ensuite montré que des résultats similaires étaient obtenus en utilisant la dynamique d'amas (qui n'inclut pas les corrélations spatiales) plutôt que les simulations EKMC [59]. Les deux méthodes sont ensuite combinées pour simuler les recuits de résistivité dans les alliages Fe-C [154]. Pour ce qui est de la prise en compte des interactions entre lacunes et solutés, seuls les amas $V_nC_m$ ($0 < n < 4$, $0 < m < 4$) sont inclus dans ces simulations, et sont tous supposés immobiles (excepté pour la mono-lacune et le carbone isolé). Leurs énergies de liaison sont également calculées *ab initio*. Ils montrent ainsi que le troisième processus du recuit ($T$ = 220 K expérimentalement) est attribué à la dissociation des paires $I$C (où $I$ est un auto-interstitiel de fer) ainsi qu'à la migration de la mono-lacune, et que c'est dans cet intervalle de température que les paires $V$C se forment. La formation des amas $VC_2$ entraîne un autre pic de résistivité à $T$ = 340 K, en accord avec l'expérience.

La majorité des études *ab initio* d'énergies de liaisons d'amas sont des études de structure électronique, à partir desquelles on peut tirer quelques conclusions thermodynamiques qualitatives. Ces données sont rarement utilisées en tant que paramètres d'entrées de modèles de physique statistique. En plus des exemples ci-dessus, citons le travail de Först *et al.* qui ont calculé *ab initio* 21 configurations d'amas $V_nC_m$ de différentes tailles, afin de les insérer dans un modèle de solution solide diluée pour obtenir les distributions d'équilibre des différents amas [94]. Deux cas sont traités : soit la concentration de mono-lacunes $[V]_{|mono}$ est fixée à sa valeur d'équilibre dans le fer pur, soit c'est la concentration totale de lacunes $[V]_{|tot}$ qui est imposée. Le résultat le plus marquant de cette étude est l'augmentation de la concentration totale de lacunes en solution solide de 15 ordres de grandeur (par rapport au matériau sans C) pour une concentration nominale de C $[C] = 1\%$ à $T$ = 433 K. Ce résultat reste basé sur l'hypothèse forte que les lacunes se mettent à l'équilibre vis-à-vis d'une très forte sursaturation de C (5 ordres de grandeurs par rapport à la limite de solubilité à cette température) qui ne précipite pas. Ce phénomène d'augmentation spectaculaire de $[V]_{|tot}$ en présence de solutés a été mis en avant dans d'autres systèmes,

*e.g.* avec le soluté H dans Fe et Ni [290, 281, 101] ou avec C dans W [192, 193].

En 2012, des zones d'ombres subsistent à propos de l'énergie de liaison d'une paire $V$C : les différents codes *ab initio* donnent des résultats disparates qui varient entre 0.41 et 0.65 eV en fonction des approximations et formalismes utilisés [99]. Les expériences des années 60 et 80 donnaient déjà des variations du même ordre : 0.41 eV $< E^{bt}(V\mathrm{C}) < 0.85$ eV [10, 307]). De plus, le débat concernant l'interprétation des expériences de recuits ne semble pas clos : Terentyev *et al.* ont simulé des recuits de résistivité en combinant calculs *ab initio* et simulations Monte Carlo Orientées Objet, et discutent différentes paramétrisations [293]. Ils concluent que l'énergie de liaison $V$C correcte est $E^{bt}(V\mathrm{C}) = 0.64$ eV, et que l'énergie de migration de la mono-lacune est $E_m(V) = 0.55$ eV, car cette paramétrisation permet de reproduire les résultats expérimentaux [307]. Il n'expliquent toutefois pas l'origine de la différence avec les résultats des calculs *ab initio* qui pour la plupart donnent $E_m(V) \simeq 0.67$ eV.

Une alternative à l'utilisation des calculs *ab initio* pour le calcul des énergies de liaison d'amas $V_nX_m$ est le développement de potentiels semi-empiriques. L'avantage incontestable se situe au niveau de la rapidité des calculs, qui permet d'une part d'atteindre des tailles d'amas beaucoup plus importantes que celles accessibles *ab initio*, et d'autre part de réaliser une évaluation à la volée de ces énergies, par exemple lors d'une simulation Monte Carlo. Évidemment cette rapidité de calcul se fait aux dépends de la précision des résultats. Á notre connaissance, il n'existe pas de potentiel d'interaction qui ait été dédié à l'étude de la solution solide et qui reproduise les énergies de liaison lacunes-solutés *ab initio* avec une précision satisfaisante. Johnson développa le premier potentiel semi-empirique pour l'alliage Fe-C dans les années 60 [149]. D'importants efforts ont été fournis pour améliorer ce potentiel, et reproduire notamment les énergies d'interaction $V$-C. En 2007, deux potentiels de type EAM (Embedded-Atom Method) sont publiés pour ce système [21, 177]. Ces potentiels reproduisent certaines caractéristiques des petits amas $V_nX_m$, mais ils sont incapables de générer l'interaction covalente qui existe entre deux atomes de C proches d'une lacune, car le potentiel est mathématiquement sphérique, alors qu'une liaison covalente est directionnelle. Ainsi, ce type de potentiel sous-estime $E^{bt}(V\mathrm{C}_2)$ d'environ 1 eV par rapport aux données *ab initio* [21]. Ceci est un inconvénient important puisqu'il a été montré par Först *et al.* que l'amas $V\mathrm{C}_2$ fait partie des amas prédominants dans la solution solide [94]. Le potentiel de Lau et al. est ajusté en partie sur l'énergie de liaison *ab initio* de cette configuration particulière. Elle est donc correctement évaluée, mais la plupart des énergies de liaison de petits amas prédites par ce potentiel diffèrent des résultats *ab initio* de 0.2 à 0.8 eV [177], ce qui pourrait impacter les distributions d'équilibre d'amas de manière significative. En 2008, Hepburn *et al.* publient un nouveau potentiel EAM auquel un terme de liaisons covalentes est ajouté [127]. Ce potentiel est également ajusté sur les données *ab initio*. Terentyev *et al.* [295] ont effectué la comparaison entre ce potentiel [127] et ceux de Johnson [149] et Becquart [21]. En particulier, deux configurations de l'amas $V\mathrm{C}_2$ sont distinguées, la configuration "linéaire" et la configuration "adjacente", qui est légèrement moins stable d'après [127], à l'inverse de ce que prédisent les calculs ab initio. Pour former cette configuration "adjacente" depuis une paire $V$C, le potentiel de Hepburn prédit une énergie de réaction de 0.12 eV, bien inférieure à la valeur *ab initio* de 0.77 eV. Cela signifie que la liaison covalente C-C n'est pas assez forte dans le potentiel de Hepburn. Á notre connaissance, il n'existe donc pas de potentiels semi-empiriques publiés pour le système Fe-C qui soient capables de reproduire les énergies de liaison des amas $V_n\mathrm{C}_m$ avec une précision proche des calculs *ab initio*. Ces potentiels ne semblent donc pas être indiqués pour une étude quantitative de la solution solide de fer-$\alpha$.

### 1.1.3 Modèles d'Ising et techniques d'exploration de l'espace configurationnel

Afin de quantifier l'impact des amas $V_nX_m$ sur les propriétés thermodynamiques de la solution solide de fer, il est nécessaire d'identifier les structures les plus probables de ces amas. Les problèmes d'optimisation de structure peuvent se scinder en deux catégories : l'exploration de l'espace configurationnel et l'affinage de position [297]. La première catégorie vise à affecter les différents constituants du systèmes à des sites atomiques, tandis que la deuxième catégorie permet de relaxer localement la position de ces atomes, localement signifiant autour du site auquel ils ont été affectés. Pour cette deuxième étape, les calculs *ab initio* ou les simulations de dynamique moléculaire (à condition de disposer d'un potentiel d'interaction réaliste) sont des méthodes de choix. Pour ce qui est de l'exploration de l'ensemble des configurations du système [183, 138], elle s'effectue généralement en s'appuyant sur un Hamiltonien d'Ising sur réseau, initialement proposé pour traiter la mise en ordre magnétique, mais formellement équivalent à un alliage binaire (et généralisable aux alliages multi-composants). Dans un tel modèle, chaque atome réside sur un site d'un réseau, ce qui discrétise l'espace configurationnel et facilite ainsi son exploration. Précisons que le modèle d'Ising consiste à projeter de manière unique un certain nombre d'états microscopiques réels de l'alliage vers un état d'Ising qui les décrit en moyenne. On réalise ainsi une surjection entre les deux ensembles, et les états microscopiques (espace continu) sont répartis en groupes qui ont tous la même configuration d'Ising (espace discret) [44]. Ainsi le modèle d'Ising ne traite pas explicitement les relaxations de position atomique mais cette relaxation peut être prise en compte de manière effective (au moins dans une certaine mesure) car les interactions entre atomes situés sur les nœuds du réseau sont ajustées sur des données énergétiques de référence (*e.g. ab initio*, dynamique moléculaire, expériences) pour lesquelles les positions atomiques sont relaxées. La modélisation du système sur un réseau facilite donc l'exploration des différentes configurations du système, mais une énumération directe n'est en pratique pas possible car, pour un alliage à deux constituants répartis sur $N_s$ sites, le nombre de configurations possibles est de l'ordre de $2^{N_s}$.

Une possibilité est de réduire arbitrairement la taille du système pour que l'énumération directe soit faisable en des temps raisonnables. Cette réflexion s'appuie sur l'invariance par translation d'un cristal et peut être utile par exemple pour le calcul du diagramme de phase d'un système [86, 297]. Ce type de méthode n'est cependant pas adapté à la recherche des configurations stables d'amas pour lesquelles il n'y a pas invariance par translation.

Les méthodes stochastiques de type Monte Carlo ont pour vocation de réduire l'exploration aux seules configurations prépondérantes du système, afin que la configuration la plus stable puisse être obtenue dans des temps de calcul raisonnables [176]. Cette exploration réduite n'a de sens que si l'on dispose d'une technique d'échantillonnage qui permet d'identifier les configurations d'intérêt. Diverses techniques d'échantillonnage ont été développées au fil des ans :

- l'algorithme Metropolis [220] qui réalise une marche aléatoire du système dans l'espace configurationnel où le rapport des probabilités de deux configurations voisines est donné par la différence d'énergie entre ces configurations (*cf.* § 1.2.1.1) ;
- la méthode de recouvrement des distributions de probabilités qui utilise l'échantillonnage Metropolis mais s'appuie sur le fait qu'il est plus facile de calculer des différences d'énergie libre plutôt que des énergies libres d'amas [141, 245] ;
- l'algorithme de Wang-Landau qui, pour éviter le piégeage du système dans un état métastable d'un paysage énergétique très hétérogène, réalise une marche aléatoire dans l'espace formé par les énergies libres d'amas de taille donnée mais de géométries différentes [319, 320]. La probabilité de chaque énergie est alors donnée par l'inverse de sa densité d'état. Avec une telle loi de probabilité,

l'histogramme de probabilité d'apparition de chaque énergie doit être plat. L'algorithme cherche donc à créer cet histogramme plat, ce qui permet alors de reconstruire les densités d'états associées à chaque énergie du système.

Les algorithmes génétiques se sont beaucoup développées au cours des dernières années et apportent une alternative aux méthodes Monte Carlo [68, 156]. À partir d'une configuration d'amas, l'idée est d'appliquer un mélange de transformations déterministes ("crossover") et stochastiques ("mutations") pour générer de nouvelles configurations. Les configurations initiales de la procédure d'optimisation sont en général choisies de manière aléatoire pour ne pas biaiser la procédure [151]. À noter que ces algorithmes sont faits pour trouver le minimum global d'un paysage énergétique. Il existe cependant des techniques pour trouver les configurations métastables, *i.e.* les minima locaux d'énergies libres d'amas. L'algorithme doit cependant être lancé une fois pour chaque configuration métastable voulue.

Une fois l'énergie de chaque amas connue, il faut encore utiliser des méthodes de physique statistique pour en déduire l'énergie libre totale du système. Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés exclusivement aux solutions solides diluées, car les lacunes et les solutés interstitiels se trouvent tous deux en concentration faible ($\leq 0.1\%$) dans le matériau. Pour les solution infiniment diluées (seule la paire lacune-solutés et les monomères sont considérés), Lomer fut le premier à proposer une expression de la concentration de paires dans le système [194]. Son modèle a plus tard été généralisé aux amas contenant plusieurs solutés dans différentes configurations [28]. Une expression rigoureuse de l'énergie libre du système à partir des configurations d'amas peut être obtenue par un développement basse température (LTE pour Low-Temperature Expansion), technique qui sera largement utilisée et discutée dans la suite du document [76]. De plus cette méthode permet d'étudier des systèmes avec des concentrations de l'ordre de quelques pourcents, et elle est formellement généralisable aux systèmes multi-composants. La difficulté dans l'utilisation des LTE réside en deux points : tout d'abord, il faut connaître l'énergie des configurations les plus stables des amas, ce qui peut *a priori* être obtenu avec une des méthodes citées ci-dessus ; ensuite, il faut connaître la multiplicité géométrique de chaque amas (*i.e.* le nombre de configurations énergétiquement équivalentes), ce qui est loin d'être trivial. Cette entropie de configuration de chaque amas peut modifier de manière significative l'énergie libre des amas, comme cela a été montré par Posselt en étudiant la croissance de précipités de cuivre dans le fer [251]. Posselt a obtenu les entropies configurationnelles d'amas à partir d'un algorithme Wang-Landau [320, 319]. Il existe aussi des méthodes analytiques : Sykes *et al.* ont publié une série de papiers dans les années 60-70 qui visaient à établir des expressions des multiplicités géométriques d'amas dans différents cristaux (*e.g.* [287, 285, 286]). Ces expressions n'ont été établies que pour un Hamiltonien d'Ising de paires $1^{ers}$ voisins. La généralisation de ces expressions équivalentes à un Hamiltonien plus compliqué représenterait un travail conséquent.

### 1.1.4 Limites de solubilité des solutés C, N et O dans la ferrite

Le diagramme de phase Fe-C est depuis des siècles un sujet d'intérêt puisqu'il est d'une importance technologique vitale pour la fabrication des aciers. La microstructure des aciers est dépendante de la limite de solubilité du carbone en solution solide, qui fixe la force motrice de précipitation des atomes de carbone dans le fer et conditionne ainsi la réaction du système aux divers traitement thermiques. La première difficulté rencontrée dans la mesure de ce diagramme de phase se rapporte à la phase qui est en équilibre avec la solution solide. Thermodynamiquement, l'équilibre à prendre en compte pour calculer la limite de solubilité de C dans Fe est l'équilibre avec le graphite. En pratique, cette phase est difficile à former (sauf en surface de l'échantillon où la transformation n'est plus cinétiquement bloquée par la différence de structure cristallographique entre le graphite et la ferrite), si bien que les métallurgistes

se sont beaucoup intéressés à l'équilibre avec un carbure métastable, la cémentite ($Fe_3C$). Il existe bien d'autres phases susceptibles d'apparaître en fonction de l'historique de l'acier, par exemple les carbures $\varepsilon$ et $\chi$ ou encore la martensite [48, 113]. Différentes techniques ont été mises en œuvre pour mesurer les limites de solubilité de C dans Fe, *e.g.* frottement interne (*e.g.* [186]), couples de diffusion [119], pouvoir thermoélectrique [216]. D'après Hasebe et al. la transition magnétique du fer provoque une légère déviation de la limite de solubilité de C par rapport à une loi d'Arrhénius (inférieure à un facteur 2) [119]. Une étude plus récente a montré que les limites de solubilité de C n'étaient pas modifiées par la présence de Mn, Cr ou Al dans le matériau, mais que la présence de Si et P les augmentait [258]. L'article de Merlin *et al.* contient, à notre connaissance, la revue la plus récente des données sur le sujet [216]. Les propriétés de mise en solution de C dans le fer et leur évolution avec la température ont été activement étudiées récemment, grâce aux développements des méthodes *ab initio* qui sont maintenant capables de calculer différentes contributions entropiques du système (électronique, magnétique, vibrationnelle) [115, 66]. Ces auteurs étaient principalement intéressés par l'évolution en température de la capacité calorifique et il n'y a pas eu de tentative, du moins à notre connaissance, de relier ces données aux mesures de limites de solubilité du C.

La partie riche en fer du diagramme de phase Fe-N est bien connue expérimentalement, et le point triple ($T$ = 865 K, $[\mathrm{N}] = 0.004$) bien établi [326]. La première phase en équilibre avec la solution solide est un nitrure de fer de stœchiométrie $Fe_4N$ jusqu'à $T$ = 865 K. Il se décompose ensuite en Fe-$\alpha$ et Fe-$\gamma$, car l'azote est un élément qui stabilise la phase $\gamma$ du fer. Le nitrure $Fe_4N$ présente une transition magnétique à $T$ = 753 K, mais les limites de solubilité de $N$ dans la ferrite ne dévient pas de leur comportement arrhénien. La Fig. 1.2 montre la partie riche en fer des diagrammes de phase Fe-C et Fe-N.

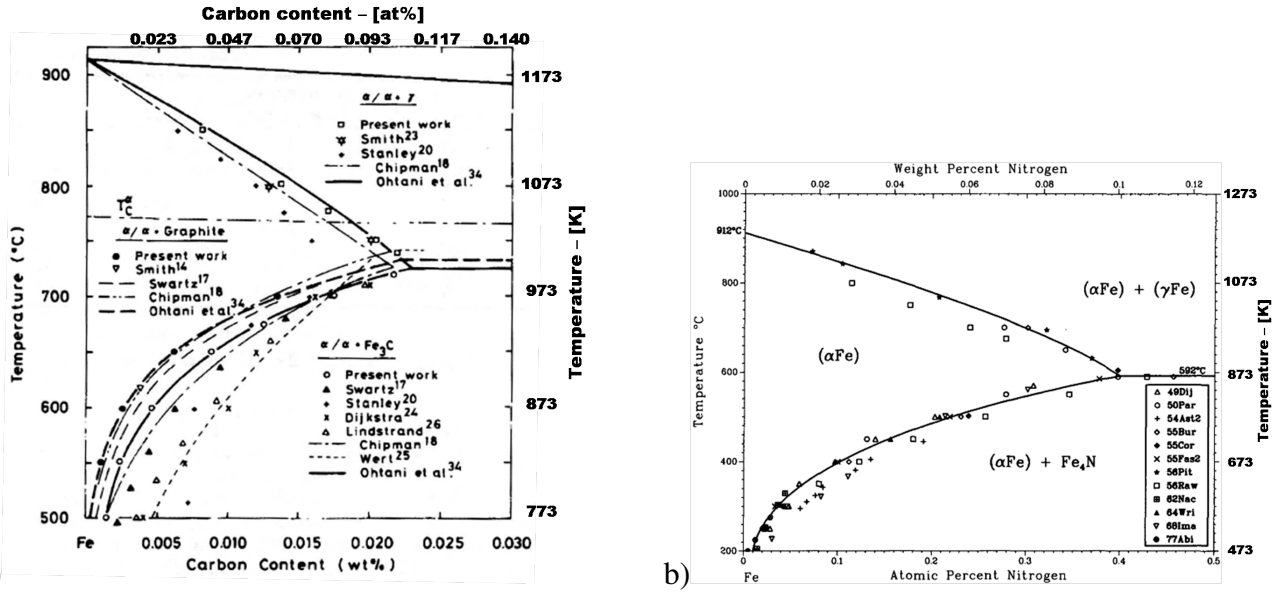



FIGURE 1.2 – Limites de solubilité expérimentales pour le système Fe-C (a) et Fe-N (b). Figures sont reproduites d'après la Réf. [119] pour le diagramme de phase Fe-C (a), et d'après la Réf. [326] pour le diagramme de phase Fe-N (b).

Contrairement aux deux solutés précédents, les limites de solubilité de l'oxygène dans la ferrite sont très mal connues car très faibles et difficiles à mesurer [116]. Le Tableau 1.1 présente une compilation de quelques résultats expérimentaux qui ne fait pas apparaître de tendance claire d'évolution de ces limites

de solubilité avec la température [116, 273, 284, 282, 327]. Une difficulté supplémentaire d'analyse des résultats est due à la modification, avec la température, de l'oxyde en équilibre avec la solution solide. À basse température, c'est la magnétite $Fe_3O_4$ qui est l'oxyde le plus stable, tandis qu'à haute température c'est la wüstite FeO qui est plus stable. La transition s'effectue à $T$ = 827-850K [282, 327]. Les stœchiométries des oxydes présentent d'ailleurs de légères variations avec la température : la magnétite a une stœchiométrie comprise entre $Fe_{0.724}O$ et $Fe_{0.751}O$, et la wüstite a une stœchiométrie comprise entre $Fe_{0.832}O$ et $Fe_{0.953}O$ [327].

| $[O]_{\|sol}$ - [appm] | 0.21 | 24 | 21 | 24 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$ - [K] | 832 | 973 | 1123 | 1153 | 1154 |
| Référence | [282] | [273] | [273] | [273] | [284] |

TABLE 1.1 – Compilation de quelques données expérimentales des limites de solubilité de l'oxygène dans la ferrite.

### 1.1.5 Énergie de formation des lacunes dans le fer

Une des premières méthodes fiables de mesure des concentrations de lacunes dans un matériau est la méthode de dilatométrie différentielle, développée par Simmons et Baluffi, et appliquée avec succès dans l'Aluminium en 1960 [274]. Elle consiste à mesurer simultanément, au cours d'un recuit, la variation relative du volume macroscopique du matériau et la variation relative de son paramètre de maille (par diffraction aux rayons X). Les lacunes sont des défauts ponctuels qui *a priori* affectent peu le paramètre de maille de la matrice. Ainsi, la différence entre ces deux mesures donne accès au nombre de sites vides créés au cours du recuit, et donc à la concentration de lacunes. Celle-ci doit être supérieure à $\sim 10^{-5}$ pour induire une variation relative de volume macroscopique mesurable. Malheureusement, cette procédure n'est pas applicable dans le fer à cause de la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ à T=1185 K, température qui est trop faible pour avoir des concentrations de lacunes suffisantes.

Le Tableau 1.2 présente une compilation des mesures expérimentales d'énergies de formation de lacunes dans le fer-$\alpha$.

| $E_F^f(V)$ $[eV]$ | $E_P^f(V)$ $[eV]$ | [C] [appm] | [N] [appm] | [O] [appm] | Méthode | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1.60 \pm 0.15$ | $1.53 \pm 0.15$ | $\leq 1.0$ | $\leq 1.0$ | - | PAS DB | [263] |
| - | $1.40 \pm 0.10$ | 56 | 40 | 385 | PAS CCR | [164] |
| - | $1.60 \pm 0.10$ | $\leq 10$ | | | PAS CCR | [206] |
| $2.00 \pm 0.20$ | $1.79 \pm 0.10$ | $\leq 1.0$ | $\leq 0.2$ | $\leq 0.5$ | PAS DB | [64] |
| $1.70 \pm 0.10$ | - | 0.1 | 2.8 | 11 | $\mu^+$SR | [196, 102] |
| 1.59 | - | $\leq 0.5$ | $\leq 0.4$ | 5.0 | Quenching | [269] |

TABLE 1.2 – Différentes mesures d'énergie de formation de lacunes $E^f(V)$ dans le fer-$\alpha$. L'indice $F$ ou $P$ spécifie si la mesure est réalisée dans le fer ferromagnétique ou paramagnétique. $[X]$ est la concentration nominale de l'impureté $X$ dans l'échantillon. PAS : Spectroscopie d'annihilation de positons / DB : élargissement Doppler / CCR : mesure de temps de vie / $\mu^+$SR : rotation de spin de muons.

Nous détaillons deux de ces expériences, qui seront discutées et ré-interprétées dans la Sec. 1.4.3.

En 1983, De Schepper *et al.* ont effectué une analyse remarquable des mesures d'énergie de formation de lacunes par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) dans le fer-$\alpha$ ferromagnétique et paramagnétique [64] .

La concentration de lacunes étant faible dans le matériau, elle est difficilement détectable par PAS, notamment dans la phase ferromagnétique. Ces auteurs ont donc eu l'idée de doper l'échantillon en carbone pour augmenter la concentration totale de lacunes dans le matériau, profitant ainsi de la sensibilité des positons aux paires lacunes-solutés. Cette sensibilité avait été mise en évidence expérimentalement par Hautojarvi [123], et a été confirmée récemment par des calculs *ab initio* [294]. Trois niveaux de concentration ont été étudiés, $[C]$ =1 appm, $[C]$ =50 appm et $[C]$ =750 appm, ces concentrations étant mesurées par frottement interne ou par résistivité résiduelle.

L'analyse de De Schepper *et al.* prend en compte la variation de l'énergie de formation des lacunes avec la mise en ordre magnétique du système en s'appuyant sur un modèle magnétique [264]. Pour les positons, trois états de piégeage sont considérés :

- le positon interagit avec les atomes de fer du volume et cette contribution augmente avec la température de manière linéaire à cause de l'expansion thermique de la matrice qui a pour effet de réduire la densité électronique en chaque point de l'espace ;
- le positon peut être piégé dans les lacunes libres, et cette contribution est proportionnelle à la concentration de lacunes isolées, $[V]_{|mono} = \exp\left(-E^f(V)/k_BT\right)$ ;
- le positon peut également être piégé dans les paires $V$C, et cette contribution est proportionnelle à leur concentration qui, à concentration de C dans la solution solide fixée, est proportionnelle à $\exp\left(\left(-E^f(V) + E^{bt}(VC)\right)/k_BT\right)$. Précisons que la limite de solubilité du C est également prise en compte [48]. Thermodynamiquement, le C précipite à basse température, ce qui réduit la concentration de C en solution solide.

La Fig. 1.3 montre l'évolution du paramètre $S$ (lié à la concentration de défauts lacunaires) en fonction de la température. La courbe verte représente l'augmentation linéaire de $S$ qui est due à la dilatation

thermique de la matrice. Pour un échantillon de fer pur, l'effet des lacunes n'est donc pas visible dans le fer ferromagnétique ($T < T_C$, où $T_C = 1043$ K est la température de Curie à partir de laquelle le fer devient paramagnétique). Dans l'échantillon dopé à 750 appm de carbone, l'effet des lacunes (écart du paramètre $S$ à la courbe verte) est visible dès $T$ = 900 K. D'après la courbe dans le fer pur, on peut dire que cette augmentation du paramètre $S$ est majoritairement due au piégeage des positons dans les paires $V$C.

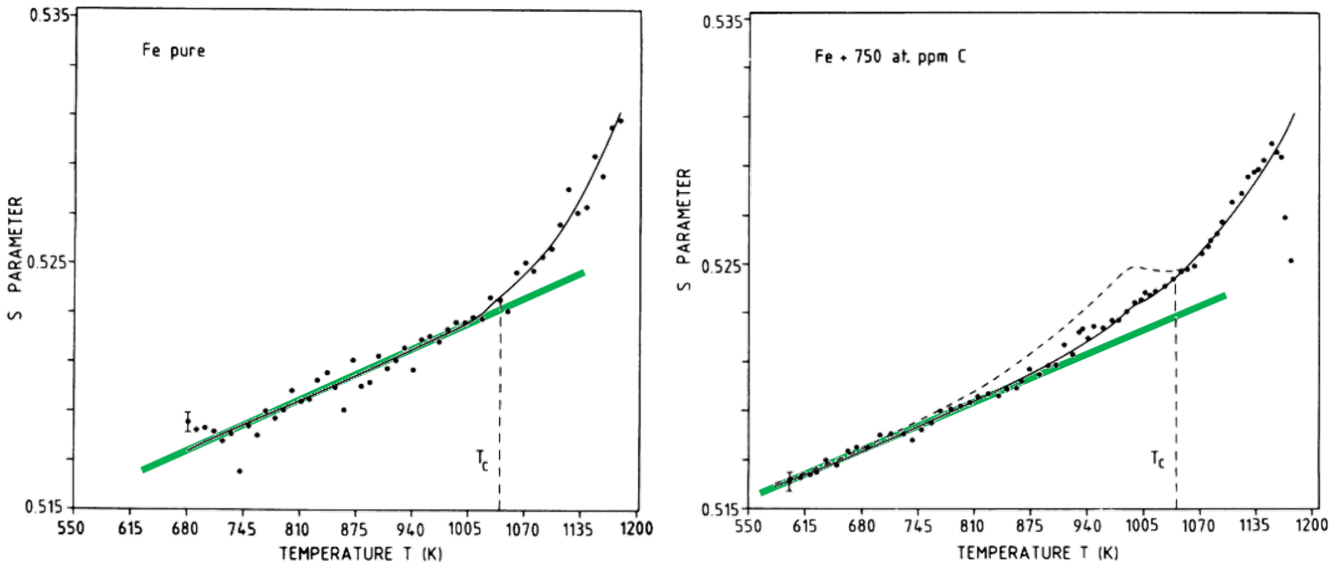



FIGURE 1.3 – Évolution du paramètre $S$ (lié à la concentration de lacunes dans le matériau) en fonction de la température pour un échantillon de fer pur et un échantillon de fer dopé à $[C] = 750$ appm. La courbe verte montre l'augmentation linéaire de $S$ qui est due à la dilatation thermique de la matrice de fer. Figure reproduite d'après la Réf. [64].

Leur analyse théorique des résultats de PAS est bien plus développée que celle des travaux précédents. En ajustant leurs paramètres libres sur l'expérience à $[C]$ =50 appm, ils obtiennent $E_F^f(V) = 2.00 \pm 0.20$ eV pour la phase ferromagnétique, une valeur plus élevée que les travaux précédents (*e.g.* [263]) et tout à fait compatibles avec les résultats des calculs ab initio à $T$ = 0 K : $E_F^f(V) = 2.10 \pm 0.10$ eV [71, 278, 195, 157, 20, 69, 219]. Sans prise en compte du troisième état de piégeage (paire $V$C), ils obtiennent une valeur "effective" plus faible et qui est cohérente avec les travaux de leurs prédécesseurs : $E_F^f(V) = 1.56 \pm 0.10$ eV. Ainsi, négliger les paires $V$C dans l'analyse des résultats de PAS revient à sous-estimer l'énergie de formation de lacunes dans le fer pur, car à l'équilibre thermique, les atomes de carbone stabilisent les lacunes en solution solide. Leurs paramètres ajustés permettent de reproduire les résultats de l'échantillon à $[C]$ =750 appm, ce qui donne confiance dans les résultats. De leur procédure d'ajustement, ils déduisent l'énergie de liaison $V$-C : $E^{bt}(VC) = 0.65$ eV dans le fer paramagnétique, et $E^{bt}(VC) = 1.00$ eV dans le fer ferromagnétique. Cette valeur est cependant plus élevée que celles obtenues par calculs *ab initio* dans le fer ferromagnétique à $T$ = 0 K : $0.41 \leq E^{bt}(VC) \leq 0.65$ eV [99, 293].

La seconde mesure d'énergie de formation de lacunes dans le fer ferromagnétique que nous détaillons a été réalisée par rotation de spin de muons [5] [102]. Lorsqu'un muon rencontre une lacune, la cohérence

5. La création de muons nécessite de bombarder une cible avec un faisceau de protons accélérés à une énergie de l'ordre

de la précession du spin est perdue et c'est cette décohérence qui est mesurée puis reliée à la concentration de lacunes dans le système [107]. D'après Arrott, si la température est suffisamment haute pour que le muon puisse diffuser dans la matrice, sa fréquence de précession sera également altérée par les dislocations et les solutés [11]. La quantité physique mesurée lors de cette expérience est un taux de relaxation transverse, qui est proportionnel à la concentration totale de lacunes $[V]$. Comme pour les expériences de PAS, cette méthode requiert donc un modèle qui prend en compte les différents états de piégeage des muons afin de pouvoir calculer $E_F^f(V)$. Fürderer *et al.* adoptent une modélisation à deux états de piégeage : les muons peuvent soit diffuser dans la matrice, soit rencontrer des lacunes. La mesure du taux de relaxation transverse $\Gamma$ est effectuée entre 925 K et 1000 K, car en dehors de cet intervalle certains paramètres inconnus du modèles deviennent non-négligeables (notamment la contribution des impuretés et des inhomogénéités de température au taux de relaxation transverse) [102]. La Fig. 1.4 montre une courbe d'évolution du taux de relaxation transverse $\Gamma$ avec la température. Cette courbe est quasiment linéaire pour $925\ \mathrm{K} < T < 1000\ \mathrm{K}$, ce qui est cohérent avec la modélisation à deux états de piégeage, et permet d'obtenir $E_F^f(V) = 1.70 \pm 0.10$.

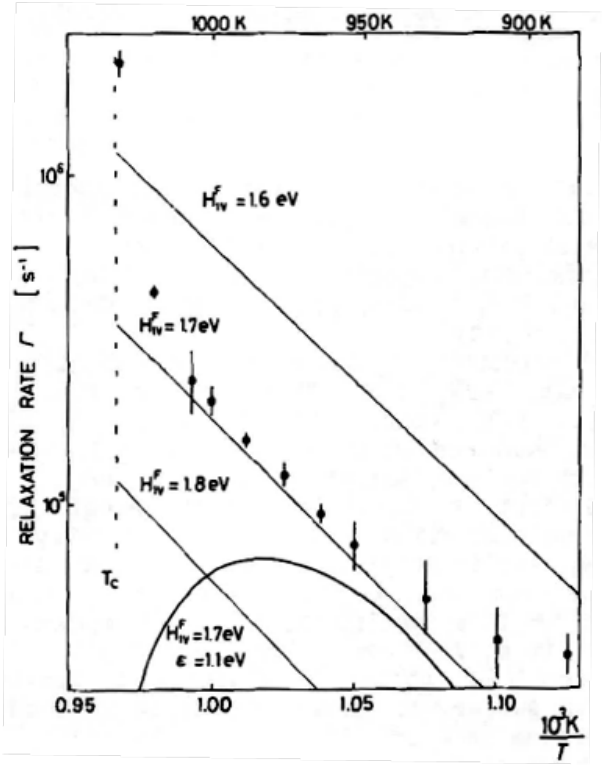



FIGURE 1.4 – Évolution en température du taux de relaxation transverse pour $T < T_C$. Figure reproduite d'après la Réf. [102].

de 600 MeV. Les protons ainsi accélérés interagissent avec les protons et les neutrons des noyaux de la cible, formant ainsi des pions $\pi^+$ qui se désintègrent ensuite en muons $\mu^+$ et neutrinos. Après un temps de vie d'environ 10 $\mu s$ les muons se désintègrent spontanément en émettant un positon qui peut être détecté, et dont la direction d'émission dépend de l'orientation du spin du muon au moment de sa désintégration. Lorsque le matériau est plongé dans un champ magnétique extérieur uniforme, le spin du muon précesse autour de ce champ magnétique avec une fréquence caractéristique de l'environnement du muon. La variation de la fréquence de précession indique donc le piégeage du muon dans un défaut lacunaire, où le champ magnétique local est différent puisque la contribution des atomes de fer ferromagnétiques est réduite. Ce schéma expérimental correspond au TR-$\mu$SR (rotation de spins de muons en relaxation transverse).

### 1.1.6 Bilan de l'étude bibliographique

Cette synthèse bibliographique met en avant que les observations expérimentales ne sont qu'indirectement liées aux propriétés thermodynamiques des petits amas lacunes-solutés interstitiels dans le fer-$\alpha$. Cela implique que l'interprétation de ces expériences est sujette à débat, puisqu'elle dépend des modèles théoriques utilisés. Les recuits de résistivité présentent un exemple typique d'expérience difficile à modéliser, car elle mêle thermodynamique et cinétique, le tout dans un matériau hors d'équilibre. Il devient alors important de développer des modèles théoriques et/ou numériques fiables, en essayant de maîtriser au mieux les hypothèses simplificatrices qui sont formulées. Cette démarche doit être secondée par une étude portant sur la paramétrisation de ces modèles, et nous avons montré que des données pourtant très basiques sont (très) mal connues expérimentalement, typiquement l'énergie de formation de lacunes dans le fer pur et les limites de solubilité de C et N à basse température, ainsi que celles de O sur tout l'intervalle de stabilité du fer-$\alpha$. C'est ainsi que nous avons souhaité aborder le calcul de ces données de base selon un angle nouveau, à savoir en fournissant une description aussi précise que possible de la solution solide de ferrite et des amas lacunes-solutés qui s'y trouvent. La réalisation de cet objectif a notamment nécessité le développement de nouveaux outils de physique statistique, spécifiques à l'étude d'une solution solide diluée comprenant plusieurs espèces très diluées mais avec des interactions fortement attractives entre elles.

## 1.2 Méthodes

### 1.2.1 Simulations Monte Carlo à l'échelle atomique

Dans une simulation Monte Carlo (MC), on attribue une probabilité de succès à chaque évènement susceptible de modifier le système. Ces probabilités sont alors comparées à un nombre aléatoire qui détermine la réalisation ou la non-réalisation de chaque évènement. Le système évolue donc de manière stochastique. Cette technique de simulation possède de nombreuses applications, des matériaux à la chimie en passant par l'économie et la médecine [176]. La condition de bilan détaillé entre un évènement et l'évènement "inverse" (*i.e.* qui annule le premier) implique que le système évolue en moyenne vers un état macroscopique unique. Dans les solides que nous étudions, le système évolue par la diffusion d'atomes. Le taux de succès de la transition qui fait passer le système de la configuration $i$ à la configuration $j$ est relié à la fréquence de saut $W_{i\to j}$. Le taux de succès de l'évènement inverse (qui ramène le système depuis la configuration $j$ vers la configuration $i$) dépend lui de la fréquence $W_{j\to i}$. Ces deux fréquences sont reliées par le bilan détaillé, ce qui garantit la convergence de la simulation vers un état stationnaire (qui en l'absence de biais introduit par une force extérieure au système correspond à l'état d'équilibre thermodynamique) :

$$p_i W_{i\to j} = p_j W_{j\to i}, \tag{1.1}$$

avec $p_i$ la probabilité que le système se trouve dans la configuration $i$. Nous présentons deux types d'algorithmes classiques que nous avons utilisé : le Metropolis (Sec. 1.2.1.1) et le temps de résidence (Sec. 1.2.1.2).

#### 1.2.1.1 Algorithme Metropolis

L'algorithme Metropolis [220] permet de faire des simulations MC car il attribue à chaque configuration du système une probabilité qui est fonction de son énergie. De cette façon, l'algorithme réalise une

exploration biaisée de l'espace des configurations, qui en théorie se limite essentiellement aux configurations les plus stables du système, *i.e.* celles qui ont un poids thermodynamique important. Soit $\{C_k\}$ l'ensemble des configurations du système. A chaque pas de calcul, l'algorithme effectue la procédure suivante (appelée "pas Monte Carlo") :

1. L'ensemble des configurations $\{C_k\}_i$ accessibles à partir de la configuration particulière $C_i$ dans laquelle se trouve le système est déterminé ;
2. Une configuration particulière $C_j \epsilon \{C_k\}_i$ est choisie de manière aléatoire et équiprobable ;
3. La probabilité de réalisation de la transition $i \rightarrow j$ est définie par :
$$W_{i\rightarrow j} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{i\rightarrow j}}{k_B T}\right), \tag{1.2}$$
où $\Delta E_{i\rightarrow j}$ correspond à une certaine différence d'énergie que nous précisons dans le paragraphe suivant ; $k_B$ est la constante de Boltzmann ; $T$ est la température ;
4. Un nombre aléatoire $(0 \leq N_{aléa} \leq 1)$ est tiré puis comparé à la probabilité $W_{i\rightarrow j}$ calculée à l'étape 3. Le système passe de la configuration $C_i$ à la configuration $C_j$ si $N_{aléa} \leq W_{i\rightarrow j}$. Autrement, le système demeure dans l'état $C_i$.
5. Dans les deux cas (transition acceptée ou refusée), le temps physique est incrémenté d'une quantité constante, généralement de l'ordre de la fréquence de Debye $\nu_D \sim 10^{13}\ s^{-1}$.

Cet algorithme a l'avantage de ne devoir calculer qu'une seule énergie d'activation par étape. Cette énergie $\Delta E_{i\rightarrow j}$ sera soit la différence d'énergie entre les configurations $C_i$ et $C_j$, soit la différence entre l'énergie de l'état de col (état de plus haute énergie au cours de la transition $i \rightarrow j$) et celle de la configuration $C_i$. Nous utiliserons la première définition pour étudier les propriétés thermodynamiques d'un système, et la seconde définition pour étudier les propriétés cinétiques. L'inconvénient majeur de l'algorithme Metropolis est qu'il peut se produire un grand nombre de pas MC sans qu'aucune transition ne soit acceptée, ce qui correspond à une perte de temps de calcul. Ainsi, cette méthode n'est en général pas très efficace à basse température. On pourra alors lui préférer l'algorithme à temps de résidence.

#### 1.2.1.2 Algorithme à temps de résidence

Le principal avantage de l'algorithme à temps de résidence [36] est d'effectuer une transition à chaque pas MC. Le déroulement d'un pas MC est détaillé ci-dessous :

1. L'ensemble des configurations $\{C_k\}_i$ accessibles à partir de la configuration particulière $C_i$ dans laquelle se trouve le système est déterminé ;
2. Pour chacune de ces transitions, il faut calculer la probabilité associée, qui est fonction d'une énergie d'activation à préciser (en général la différence entre l'énergie de col de la transition et l'énergie de la configuration initiale du système) ;
3. Ces probabilités sont classées et un tirage au sort permet d'en choisir une. Plus la probabilité d'une transition est grande par rapport aux autres transitions et plus celle-ci a de chance d'être sélectionnée ;
4. La transition sélectionnée est réalisée, menant ainsi le système à une nouvelle configuration $C_j \epsilon \{C_k\}_i$ ;
5. L'incrément de temps physique correspondant à ce pas MC est égal à l'inverse de la somme des probabilités $1/\sum_{C_j \epsilon \{C_k\}_i} W_{i\rightarrow j}$. Plus une configuration est stable et plus la probabilité de la quitter est faible (*cf.* Eq. 1.1) : ainsi, l'intervalle de temps physique associé à cette transition sera long.

L'algorithme à temps de résidence devient inefficace si le nombre de transitions est important (car il faut les réactualiser) et/ou si les écarts de probabilités $W^t$ sont trop importants. Dans ce cas, un petit nombre de transitions sera sélectionné de nombreuses fois avant qu'une transition de probabilité inférieure soit réalisée. Le système oscille alors entre un petit nombre de configurations : il est piégé cinétiquement et n'explore pas correctement l'espace des configurations [1].

Quelque soit l'algorithme utilisé, les propriétés d'intérêt, principalement des concentrations et des coefficients cinétiques, sont mesurées en effectuant une moyenne temporelle et/ou spatiale. Pour un système homogène, *i.e.* pour lequel il est possible de définir un intervalle de temps et d'espace au sein duquel la propriété d'intérêt moyenne est constante, il n'y a pas de subtilité particulière à attendre de cette double mesure des moyennes car par ergodicité, les moyennes temporelles sont équivalentes aux moyennes d'ensemble à l'équilibre [114]. Rappelons qu'une moyenne d'ensemble, *i.e.* une moyenne effectuée sur différents systèmes à un instant $t$ et en un point particulier de l'espace, peut être vue comme une moyenne spatiale en imaginant un système global composé d'un ensemble de sous-systèmes accolés les uns aux autres. Une moyenne sur l'ensemble de ces sous-systèmes s'interprète alors comme une moyenne spatiale, et les trois types de moyennes (temporelle, spatiale et d'ensemble) sont donc équivalentes pour un système homogène à l'équilibre thermique. Ces conclusions peuvent s'étendre à un système inhomogène s'il est possible de le diviser (temporellement et/ou spatialement) en sous-systèmes localement homogènes et à l'équilibre.

Toutes les simulations Monte Carlo présentées dans ce document ont été réalisées à partir du code écrit par Dominique Gendt durant sa thèse [108], code que nous avons largement modifié, et notamment pour y ajouter la prise en compte d'interactions à 3 et 4 corps.

## 1.3 Développement d'une méthode de calcul des énergies libres de liaison d'amas lacunes-solutés à partir d'un Hamiltonien d'Ising de multiplets

Pour réaliser les moyennes thermodynamiques qui nous intéressent grâce aux simulations MC et aux LTE (principalement des mesures de concentration et de potentiels chimiques dans ce chapitre), il faut être capable de calculer l'énergie du système dans une configuration donnée. Pour cela trois méthodes sont envisageables : les calculs *ab initio*, les potentiels empiriques et les développements en amas. Les calculs *ab initio* sont des calculs de structure électronique qui consistent à résoudre l'équation de Schrödinger dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [130, 170] (DFT pour Density Functionnal Theory en anglais), moyennant bien sûr quelques approximations. Précisons que les calculs d'énergie sont généralement effectués à $T = 0K$. Cette méthode a l'avantage de la précision, mais les temps de calculs sont longs, et le nombre de constituants limités. Les potentiels empiriques sont des fonctions mathématiques qui donnent la force d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare et de l'environnement local. Ces potentiels contiennent des paramètres libres qui sont ajustés sur des données physiques du matériau étudié, typiquement le paramètre de maille, les constantes élastiques, *etc*. Contrairement aux calculs DFT, les potentiels empiriques permettent une évaluation "à la volée" de l'énergie du système, et cette rapidité de calcul est mise à profit dans les simulations de dynamique moléculaire. L'étude des solutions solides diluées nécessite d'estimer avec précision l'énergie de configurations très localisées (quelques atomes), et les énergies calculées par potentiels empiriques sont dans ce cas très dépendantes de la procédure d'ajustement, et donc adaptées à certains problèmes seule-

ment. La précision des énergies calculées est difficilement contrôlable *a priori*. Enfin, il y a les méthodes de développement en amas sur réseau (Cluster Expansions en anglais) ou modèles d'Ising. Il s'agit de créer une surjection entre le matériau réel où les atomes sont en perpétuel mouvement, et un matériau idéal où les atomes occupent les positions précises des nœuds d'un réseau cristallin. L'énergie associée à un atome appartenant à un nœud du réseau est, en théorie, l'énergie moyenne de cet atome lorsqu'il occupe les positions de l'espace associées à ce nœud [44]. L'énergie du système ne dépend alors que du vecteur configuration **n** (vecteur contenant les nombres d'occupation de sites $n_i^\alpha$) et s'exprime via un Hamiltonien dont la forme mathématique est [259] :

$$H(\mathbf{n}) = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \varepsilon_i^\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \varepsilon_{\lambda(ij)}^{\alpha\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \varepsilon_{\lambda(ijk)}^{\alpha\beta\gamma} + \cdots, \tag{1.3}$$

où $\varepsilon_i^\alpha, \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}, \varepsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ représentent respectivement les interactions thermodynamiques à 1, 2 et 3 corps entre les espèces atomiques $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$ ; $\lambda(ijk)$ représente un arrangement géométrique entre les sites $i$, $j$ et $k$. Dans un système uniforme, l'invariance par translation du réseau permet de dire que la valeur des énergies d'interaction ne dépend pas des sites cristallographiques particuliers, mais seulement de leurs positions relatives. La procédure d'ajustement des quantités $\varepsilon$ sera décrite au paragraphe suivant. Elle permet un calcul rapide et de précision satisfaisante de l'énergie de n'importe quelle configuration, dans des limites que l'on peut estimer, voire contrôler. De plus la vision sur réseau est très utile pour traiter la diffusion à l'échelle atomique qui fait l'objet du chapitre 2. Nous choisissons donc de développer un modèle d'Ising à l'échelle atomique pour les systèmes Fe-$V$-$X$ où $V$ représente les lacunes substitutionnelles et $X$ les solutés interstitiels : $X$ =C, N ou O.

### 1.3.1 Développement d'un modèle d'Ising à l'échelle atomique

Classiquement, les méthodes de développement en amas sont utilisées pour reproduire des diagrammes de phases (*e.g.* [304, 178]). Les interactions thermodynamiques $\varepsilon$ sont alors ajustées sur un ensemble de structures aléatoires ou ordonnées de compositions variées. En général, les lacunes ne sont pas considérées explicitement lors d'un développement en amas car elles sont en concentration négligeable dans le matériau. Van der Ven *et al.* ont cependant proposé, dans le cas des alliages AlLi, un développement en amas local qui permet de traiter explicitement les lacunes (avec des interactions de paires, triplets et quadruplets) [304]. Ils voulaient reproduire le fait que la concentration de lacunes dépend de son environnement local, afin d'étudier les propriétés cinétiques de ces alliages. Les interactions entre plusieurs lacunes ont cependant été négligées dans cette étude. Cette hypothèse est récurrente dans les calculs d'énergie de formation de lacunes dans les alliages en fonction de l'environnement local (*e.g.* [230]).

Dans le cadre de notre étude, nous souhaitons modéliser avec précision le comportement de la solution solide, et non les différentes phases du diagramme de phase. Ainsi, nous adoptons une procédure d'ajustement originale qui consiste à ajuster les interactions $\varepsilon$ sur des énergies de liaison de petits amas $V_nX_m$ dans une matrice de fer-$\alpha$ (amas contenant $n$ lacunes et $m$ solutés). Afin de garantir la meilleure précision possible, nous prenons comme référence les nombreux calculs DFT d'énergie de liaison réalisés par Caroline Barouh et Chu-Chun Fu du SRMP, dont certains résultats ont été publiés [98, 99, 152, 20]. Cette procédure permet de fixer à la fois la portée des interactions thermodynamiques, leur forme (paires, triplets ou plus), ainsi que la valeur associée à ces interactions. Précisons que seule une partie de la base de données DFT est utilisée dans notre procédure d'ajustement, l'autre partie servant à tester les capacités prédictives du modèle. Nous présentons maintenant plus en détail ces modèles d'interaction, d'abord

pour les systèmes binaires Fe-$V$ et Fe-$X$, puis pour les ternaires Fe-$V$-$X$.

Afin d'avoir une unique notation des distances de voisins (*nn* pour "nearest-neighbors") sur les deux sous-réseaux, substitutionnel et interstitiel octaédrique, du réseau cubique centré (BCC), nous numérotons les voisins comme sur la Fig. 1.5 :

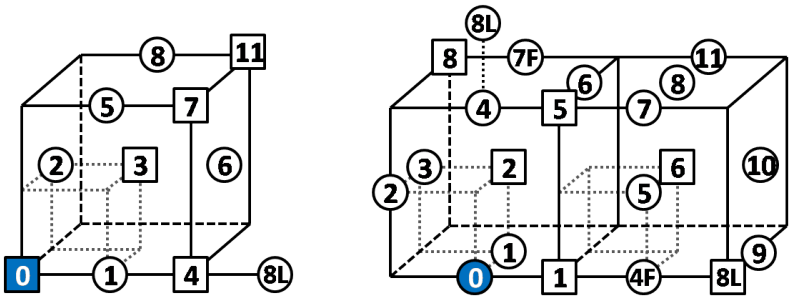



FIGURE 1.5 – Définition des distances de voisins (*nn*). Les carrés représentent des sites substitutionnels du réseau BCC, et les cercle les sites interstitiels octaédriques. Les distances sont calculées à partir des sites de référence numérotés "0". Les lettres "F" ou "L" permettent de distinguer deux géométries différentes d'une paire de sites cristallins.

En adoptant ces notations, une lacune substitutionnelle effectue des sauts $3^{èmes}$ nn (qui correspondent aux sauts $1^{ers}$ nn des notations habituelles dans les BCC), et il existe des distances de voisins interdites. Par exemple, une lacune et un soluté ne peuvent pas être $4^{èmes}$ nn et deux lacunes ne peuvent pas être $2^{ndes}$ nn.

#### 1.3.1.1 Système binaire Fe-$V$

Dans la suite de cette étude, nous traitons la lacune comme une espèce atomique particulière dont les interactions représentent de manière effective la différence d'énergie due à la relaxation des positions atomiques des atomes de fer et de soluté proches des sites vides. Ceci est schématisé sur la Fig. 1.6.

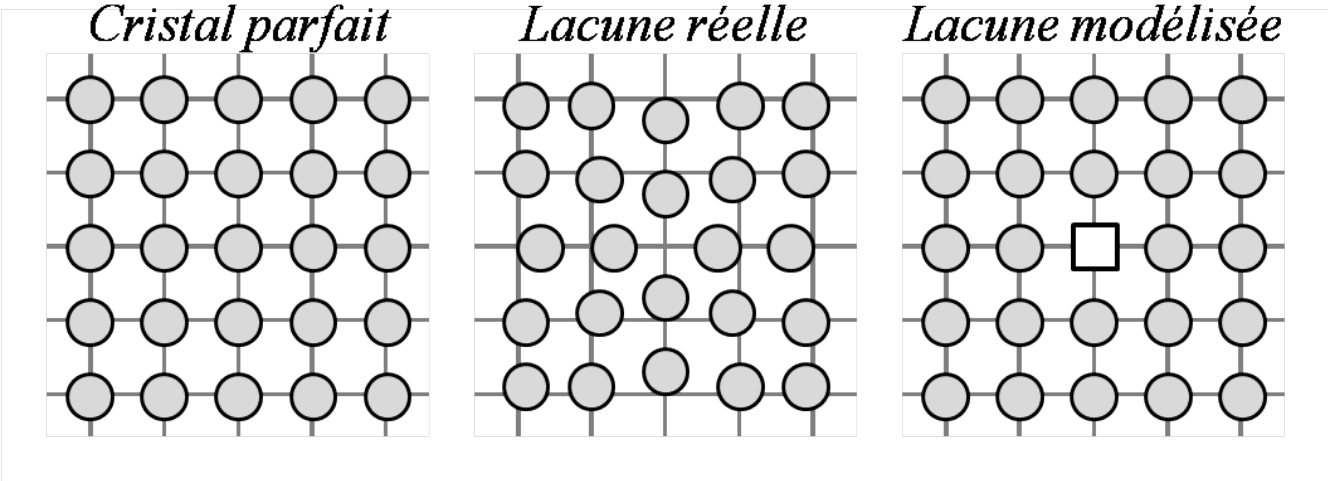



FIGURE 1.6 – Schéma 2D d'un cristal de fer parfait, *i.e.* sans défaut. Lorsqu'un des atomes est supprimé, créant ainsi une lacune, il y a relaxation des positions atomiques des voisins de ce site qui se rapprochent les uns des autres, entraînant une modification locale des énergies d'interaction Fe-Fe. Cette modification énergétique est modélisée de manière effective en introduisant une espèce lacune, sur le réseau rigide, donc l'énergie d'interaction avec ses voisins fer est ajustée de sorte que les systèmes "lacune réelle" et "lacune modélisée" aient la même énergie.

Ainsi le système Fe-$V$, qui correspond dans la réalité à du fer pur, est-il traité comme un alliage binaire entre le fer et le vide. C'est un alliage avec tendance à la démixtion pour lequel les "limites de solubilité" dans la partie riche en fer fixent la concentration d'équilibre de lacunes. Lorsque le système est biphasé, les précipités de lacunes ne sont rien d'autres que des cavités. Le modèle d'Ising le plus simple pour ce système contiendra donc (en omettant l'énergie de site) des interactions de paires $\varepsilon_\lambda^{FeFe}$, $\varepsilon_\lambda^{VV}$ et $\varepsilon_\lambda^{FeV}$.

L'énergie de formation d'une lacune dans le fer pur $\left(E^f\left(V\right)_{|Fe}\right)$est couramment associée à la transformation schématisée sur la Fig. 1.7, qui correspond au passage d'une lacune depuis la surface vers le volume du matériau. Afin de garder le nombre d'atomes de fer constant et de ne pas modifier la morphologie (et donc l'énergie) de la surface, l'atome de fer est réintégré sur une marche de la surface, où l'énergie des liaisons créées doit être égale à l'énergie de cohésion du volume.

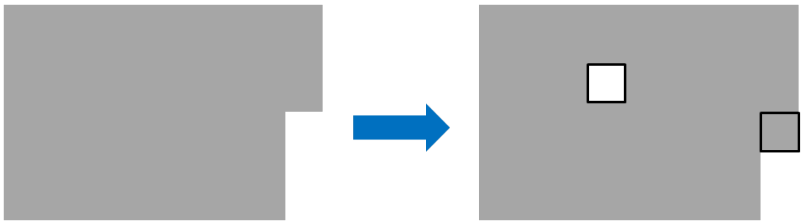


FIGURE 1.7 – Schéma de la définition couramment utilisée pour définir l'énergie de liaison. Cette vision est cependant restrictive, et nous adoptons une définition plus générale (*cf.* texte).

Cette définition n'est pas applicable dans les alliages multi-composants car l'énergie de cohésion d'un atome de volume, et donc le site de surface qui conserve cette énergie, ne sont pas définis de manière

unique [207]. $E^f(V)_{|Fe}$ doit plutôt être vue comme résultant de l'équilibre thermodynamique entre deux phases infinies, le fer et sa vapeur. Dans un modèle d'interaction de paires a priori non limité aux premiers voisins, l'énergie de cohésion par atome de fer dans le fer parfait (*i.e.* sans défauts) s'exprime :

$$E^{coh}(\mathrm{Fe}) = \sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \varepsilon_\lambda^{FeFe}, \tag{1.4}$$

où $z_\lambda$ est la coordinence du réseau dans la sphère des $\lambda^{ièmes}$ voisins. De la même manière on exprime l'énergie de cohésion du vide, qui dans notre démarche est représenté par un réseau BCC ne contenant que des lacunes :

$$E^{coh}(V) = \sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \varepsilon_\lambda^{VV}. \tag{1.5}$$

Enfin, l'énergie totale d'un système contenant $N_{Fe}$ atomes de fer et une lacune s'écrit :

$$E[N_{Fe}\mathrm{Fe}+1V] = N_{Fe}E[\mathrm{Fe}] + N_{Fe}\sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \varepsilon_\lambda^{FeFe} + \sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \left(2\varepsilon_\lambda^{FeV} - \varepsilon_\lambda^{FeFe}\right), \tag{1.6}$$

car par rapport au fer parfait, $z_\lambda$ liaisons Fe-Fe sont remplacées par des liaisons Fe-$V$. $E[\mathrm{Fe}]$ est l'énergie d'un atome de fer isolé. Pour bien comprendre cette expression, la transformation de la Fig. 1.7 est trompeuse : il vaut mieux imaginer un système de $N_{Fe}$ atomes de fer au sein duquel il y aurait un site inoccupé. Ainsi, chaque atome de fer créé bien $z_\lambda/2$ liaisons avec ces voisins Fe, sauf les $z_\lambda$ voisins du site inoccupé, auxquels il manque une demi-liaison $\varepsilon_\lambda^{FeFe}$. Lorsque le site inoccupé est considéré comme occupé par une lacune, il y a bien $z_\lambda$ liaisons $\varepsilon_\lambda^{FeV}$ qui sont créées. On en déduit l'énergie de formation de lacunes dans le fer :

$$\begin{aligned} E^f(V)_{|Fe} &= E[N_{Fe}\mathrm{Fe}+1V] - N_{Fe}\left(E[\mathrm{Fe}] + E^{coh}(Fe)\right) - E^{coh}(V) \\ &= \sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \left(2\varepsilon_\lambda^{FeV} - \varepsilon_\lambda^{FeFe} - \varepsilon_\lambda^{VV}\right) \\ &= \sum_{\lambda} \frac{z_\lambda}{2} \omega_\lambda^{FeV}, \end{aligned} \tag{1.7}$$

en définissant $\omega_\lambda^{FeV}$ comme l'énergie d'ordre au $\lambda^{ème}$ voisins de l'alliage binaire Fe-$V$. Ces énergies d'ordre peuvent être calculée en DFT. En effet, on montre qu'elles correspondent à l'énergie de liaison totale de deux lacunes $\lambda^{ème}$ voisines l'une de l'autre. L'énergie de liaison d'un amas $V_nX_m$ dans une matrice de Fe est définie par :

$$\begin{aligned} E^{bt}(V_nX_m) = n \times E[(N_{Fe}-1)\mathrm{Fe}+1V] + m \times E[N_{Fe}\mathrm{Fe}+1X] \\ - E[(N_{Fe}-n)\mathrm{Fe}+V_nX_m] - (n+m-1)E[N_{Fe}\mathrm{Fe}]. \end{aligned} \tag{1.8}$$

Une énergie de liaison positive, signifie qu'il y a attraction entre les composants de l'amas, *i.e.* ils sont énergétiquement plus stables sous forme d'amas que chacun isolé. Appliquée au cas de deux lacunes $\lambda^{èmes}$ voisines l'une de l'autre, l'Eq. 1.8 devient :

$$
\begin{aligned}
E^{bt}\left(VV_{|\lambda}\right) &= 2E\left(\left(N_{Fe}-1\right)\mathrm{Fe}+1V\right)-E\left(\left(N_{Fe}-2\right)\mathrm{Fe}+VV_{\lambda}\right)-E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}\right] \\
&= 2\varepsilon_{\lambda}^{FeV}-\varepsilon_{\lambda}^{FeFe}-\varepsilon_{\lambda}^{VV} \\
&= \omega_{\lambda}^{FeV}.
\end{aligned} \tag{1.9}
$$

On voit donc que les quantités d'intérêt (énergie de formation de lacunes et énergies de liaison lacune-lacune) ne dépendent que des énergies d'ordre et que celles-ci sont directement calculables en DFT. La répartition de $\omega_{\lambda}^{FeV}$ entre les quantités $\varepsilon_{\lambda}^{FeV}$, $\varepsilon_{\lambda}^{FeFe}$et $\varepsilon_{\lambda}^{VV}$ n'a donc pas d'influence sur les propriétés thermodynamiques du système Fe-$V$. En fonction des modèles utilisés, cette répartition peut cependant être importante pour l'évaluation de barrières cinétiques. Pour l'étude thermodynamique des systèmes Fe-$V$-$X$, nous faisons porter l'intégralité de l'énergie d'ordre par les interactions $V-V$ car cela facilite l'utilisation de l'Hamiltonien dans les simulations MC et les LTE. En somme, nous choisissons $\varepsilon_{\lambda}^{FeFe}=\varepsilon_{\lambda}^{FeV}=0$ et $\varepsilon_{\lambda}^{VV}=-\omega_{\lambda}^{FeV}$.

D'après [97] et [95], l'énergie de liaison totale des bilacunes prend les valeurs suivantes :

| $\lambda$ (notations de la Fig. 1.5) | 3 | 4 | 7 | 11 |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ (réseau substitutionnel) | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Coordinence $z_{\lambda}$ | 8 | 6 | 12 | 24 |
| $E^{bt}\left(VV_{\lvert\lambda}\right)=\omega_{\lambda}^{FeV}$ - $[eV]$ | 0.18 | 0.30 | 0.01 | 0.07 |
| $E^{f}\left(V\right)_{\lvert Fe}$ - $[eV]$ | 0.72 | 1.62 | 1.68 | 2.52 |

TABLE 1.3 – Énergies de liaison de deux lacunes $\lambda^{èmes}$ voisines l'une de l'autre [98, 95]. L'énergie de formation de lacunes est calculée d'après l'Eq. 1.7, en ne prenant en compte que les $\lambda$ premiers voisins.

L'énergie de formation de la lacune calculée en DFT vaut $E^{f}\left(V\right)_{|Fe}=2.13$ eV [20], ce qui ne semble pas correspondre aux valeurs du Tableau 1.3. Ceci tient à deux facteurs : d'une part, même si l'énergie d'ordre semble diminuer lorsque $\lambda$ augmente, il faut peut être aller à des $\lambda$ plus importants pour intégrer toutes les petites interactions (positives ou négatives) qui font converger $E^{f}\left(V\right)_{|Fe}$ vers la valeur attendue ; d'autre part, chaque calcul DFT porte une incertitude sur la valeur de l'énergie obtenue. Celle-ci est estimée être de l'ordre de $\pm 0.05$ eV. Ainsi, en utilisant l'expression 1.7, on cumule les incertitudes, ce qui explique probablement les valeurs d'énergie de formation de lacune du Tableau 1.3.

Quoi qu'il en soit, rappelons que la thermodynamique de la solution solide riche en fer ne dépend que des énergies d'ordre, l'énergie de formation de lacune n'intervenant que si le réservoir de lacunes (*i.e.* le vide) est explicitement simulé par une surface ou une cavité. Ce ne sera pas le cas dans nos simulations et nous nous contenterons d'un Hamiltonien de paires $3^{èmes}$ et $4^{èmes}$ voisins, qui sont les deux configurations où l'énergie de liaison est la plus importante. Notons qu'un modèle aussi simple permet déjà de reproduire avec une bonne précision (erreur relative$<10\%$) les énergies de liaisons d'amas lacunaires jusqu'à 6 lacunes, ainsi que des rapports d'énergie de surface. Ce dernier point sera discuté en détail dans le chapitre 4. La comparaison entre les prédictions du modèle et les calculs DFT est synthétisée Fig. 1.11.

#### 1.3.1.2 Systèmes binaires Fe-C, Fe-N et Fe-O

Dans ce paragraphe, le système considéré est une solution solide de fer-$\alpha$ parfait (sans défauts), diluée en solutés interstitiels. Lors de l'ajout d'un atome de soluté dans la matrice ferritique, les voisins substitutionnels des atomes de fer ne sont pas affectés. Les liaisons Fe-Fe sont toutefois modifiées par la présence des atomes de solutés qui, d'une part introduisent un champ de déformation dans le matériau, et d'autre part modifient la structure électronique locale. Dans notre modèle, ces modifications énergétiques sont intégralement prises en compte de manière effective dans l'énergie de formation d'un atome de soluté (qui fixe la concentration de solutés dans l'ensemble grand canonique), si bien que les liaisons Fe-Fe ne sont jamais modifiées. Lorsque deux atomes de solutés ou plus interagissent, tout écart énergétique dû à cette interaction (que ce soit au niveau des liaisons Fe-Fe, Fe-$X$ ou $X$-$X$ qui sont affectées) est pris en compte comme énergie d'interaction entre solutés seulement. Notre Hamiltonien sur réseau doit donc modéliser uniquement les interactions entre atomes de solutés.

D'après les calculs DFT [154, 18], les paires C-C et N-N sont répulsives (énergie de liaison $E^{bt}(XX) < 0$) des $1^{ers}$ aux $8^{èmes}$ voisins [6], en adoptant les notations de voisins de la Fig. 1.5. A cause de cette répulsion, il semble que les atomes de C et N ne pourront pas s'agglomérer pour former des amas. Il s'ensuit qu'un modèle d'interaction de paires devrait être suffisant pour reproduire l'énergie des systèmes Fe-C et Fe-N, avec des interactions $\varepsilon_{\lambda}^{\mathrm{CC}} > 0$ et $\varepsilon_{\lambda}^{\mathrm{NN}} > 0$ pour rendre compte de la répulsion entre solutés.

Cependant, il existe des configurations particulières pour les paires $4^{èmes}$ et $7^{èmes}$ voisins, désignées par la lettre "F" dans la Fig. 1.5. Elles se différencient par la présence d'un atome de fer entre les deux atomes de solutés, qui modifie la géométrie et donc l'amplitude de l'interaction par rapport aux interactions $X-X$ sans Fe au centre. Cet aspect est modélisé par l'ajout d'interactions à trois corps (ou triplets) $\varepsilon_{xyz}^{\alpha\beta\gamma}$ . Cette notation représente l'interaction entre $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$, avec $\alpha$ et $\beta$ $x^{èmes}$ nn, $\beta$ et $\gamma$ $y^{èmes}$ nn, $\alpha$ et $\gamma$ $z^{èmes}$ nn. Les interactions $\varepsilon_{114}^{X\mathrm{Fe}X}$ reproduisent la très forte répulsion entre deux solutés en configuration $4^{èmes}$ nn "F", tandis que l'interaction $\varepsilon_{227}^{\mathrm{NFeN}}$ permet de stabiliser la configuration $7^{èmes}$ nn "F" de deux atomes d'azote.

Pour le système Fe-O, il existe certaines distances ($3^{èmes}$, $4^{èmes}$, $6^{èmes}$ et $7^{èmes}$ nn) où les paires O-O sont attractives, $\left(E^{bt}(\mathrm{O}_2) > 0\right)$ [20, 18]. Pour le système Fe-O, un modèle d'interaction de paires prédit une énergie de liaison de l'amas $\mathrm{O}_3$ (représenté Fig. 1.8) $E^{bt}(\mathrm{O}_3) = 0.62$ eV, en bon accord avec la valeur DFT de référence : $E^{bt}(\mathrm{O}_3) = 0.56$ eV. Cependant, ce modèle d'interaction prédit des énergies de liaisons d'amas $\mathrm{O}_5$ et $\mathrm{O}_7$ (*cf.* Fig. 1.8) respectivement 0.32 eV et 0.54 eV au-dessus des valeurs DFT, ce qui correspond à une erreur relative de l'ordre de 20%. Dans ces amas $\mathrm{O}_5$ et $\mathrm{O}_7$, de nombreuses interactions de triplets $\varepsilon_{334}^{\mathrm{OOO}}$ interviennent : une petite erreur sur la valeur de cette interaction entraîne donc une erreur importante sur l'énergie de liaison totale d'amas d'oxygène plus gros. Pour résoudre ce problème, une interaction de triplet $\varepsilon_{334}^{\mathrm{OOO}} = 0.06$ eV est ajoutée à l'Hamiltonien. De cette façon, l'erreur relative sur $E^{bt}(\mathrm{O}_5)$ et $E^{bt}(\mathrm{O}_7)$ passe de 20% à 4-5%.

6. Les calculs DFT indiquent que les paires C-C $10^{èmes}$ voisines sont attractives, mais cette attraction est faible. Avant de compléter l'Hamiltonien sur réseau avec des interactions à longue portée qui rendent son utilisation plus délicate, il faudra s'assurer de la convergence du calcul *ab initio*. En effet, à cause de l'éloignement entre les atomes de la paire, des effets d'interaction dus aux conditions aux limites périodiques de la boîte de simulation sont possibles.

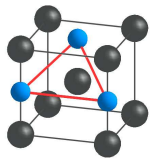
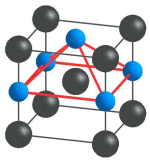
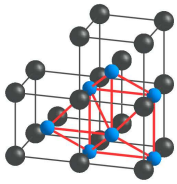
| Amas | $O_3$ | $O_5$ | $O_7$ |
|---|---|---|---|
| |  |  |  |
| DFT | 0.56 | 1.58 | 2.69 |
| $H_P$ | 0.62 | 1.90 | 3.23 |
| $H_{P+T}$ | 0.56 | 1.66 | 2.63 |

FIGURE 1.8 – Exemples d'amas $O_3$, $O_5$ et $O_7$ et énergies de liaison totales correspondantes en eV d'après les calculs DFT, un Hamiltonien de paires $(H_P)$ et un Hamiltonien incluant un triplet $\varepsilon_{334}^{\mathrm{OOO}}$ $(H_{P+T})$. Les sphères grises représentent les atomes de fer et les sphères bleues les atomes d'oxygène.

#### 1.3.1.3 Systèmes ternaires Fe-$V$-C, Fe-$V$-N et Fe-$V$-O

Jusqu'à présent l'Hamiltonien a été ajusté de manière à reproduire l'énergie de liaison d'amas de lacunes ou d'amas de solutés dans les systèmes binaires Fe-$V$ et Fe-$X$, $X$ =C, N ou O. Afin d'étudier les systèmes ternaires Fe-$V$-$X$, il faut prendre en compte les interactions entre lacunes et solutés et les ajouter à notre Hamiltonien.

Comme cela a été expliqué au paragraphe précédent, un soluté interstitiel a toujours le même environnement de voisins fer dans notre modélisation des alliages binaires Fe-$X$. Les énergies de liaisons faisant intervenir des différences d'énergies totales de systèmes qui assurent la conservation du nombre d'espèces chimiques (*cf.* Eq. 1.8), il s'ensuit que ces énergies de liaison ne dépendent ni des interactions Fe-Fe, ni des interactions Fe-$X$, mais seulement des interactions $X-X$. Dans le système ternaire Fe-$V$-$X$, le soluté peut avoir des lacunes sur les sites substitutionnels environnants, ce qui fait apparaître des différences d'énergie $\left(\varepsilon_\lambda^{VX}-\varepsilon_\lambda^{\mathrm{Fe}X}\right)$ dans le calcul des énergies de liaison $V-X$ avec un Hamiltonien de paires. La répartition entre ces deux quantités n'a cependant pas d'importance. Pour simplifier la mise en place de l'Hamiltonien dans les simulations MC, nous faisons porter la totalité de la différence par l'interaction $\varepsilon_\lambda^{VX}$, soit $\varepsilon_\lambda^{\mathrm{Fe}X}=0$. Un Hamiltonien de paires ajusté sur les calculs DFT d'énergies de liaison $E^{bt}\left(VX_{|\lambda}\right)$ pour $\lambda\epsilon\{1,2,5,6,8\}$ ne suffit pas à reproduire les énergies de liaisons des amas $V_nX_m$ plus gros. L'exemple le plus flagrant est celui de l'amas $V\mathrm{C}_2$ (*cf.* Fig. 1.9) pour lequel un Hamiltonien de paires $(H_P)$ prédit $E^{bt}\left(V\mathrm{C}_2\right)_{|H_P}=0.01$ eV, alors que les calculs DFT donnent $E^{bt}\left(V\mathrm{C}_2\right)_{|DFT}=1.18$ eV. Cela est dû à la forte liaison covalente que deux atomes de carbone parviennent à former près d'une lacune [72, 99, 243]. Cette liaison C-C ne peut pas être formée dans le fer parfait, *i.e.* sans lacunes, et n'apparait donc pas dans la modélisation de l'alliage binaire Fe-C. Pour que notre Hamiltonien soit capable de reproduire cette caractéristique particulière, nous y avons ajouté un triplet $\varepsilon_{112}^{\mathrm{C}V\mathrm{C}}$. Le modèle d'interaction prédit alors une énergie de liaison importante pour les amas $V\mathrm{C}_3$ et $V\mathrm{C}_5$ dans lesquels ce triplet intervient plusieurs fois (*cf.* Fig. 1.9). Ceci n'est pas en accord avec les résultats DFT, car notre

Hamiltonien omet le fait que lorsqu'un atome de C est impliqué dans deux liaisons covalentes C-C, ces liaisons n'ont pas la même structure électronique que si elles n'avaient pas d'atome en commun. Ainsi, l'Hamiltonien doit également inclure des interactions de quadruplets $\varepsilon^{VCCC}$ répulsives pour reproduire la baisse d'énergie de liaison lorsque plus de 3 atomes de carbone sont rassemblés autour d'une seule lacune.

Pour l'amas $V_3$C de la Fig. 1.9, l'Hamiltonien de paires prédit $E^{bt}(V_3\mathrm{C})_{|H_P} = 1.13$ eV contre $E^{bt}(V_3\mathrm{C})_{|DFT} = 0.82$ eV d'après le calcul DFT. Les interactions discutées précédemment n'interviennent pas dans cet amas. Il est donc nécessaire d'ajouter un dernier type d'interactions, qui sont des triplets $\varepsilon^{VCV}_{xyz}$. Ces interactions reflètent les effets de structure électronique et de relaxation des positions atomiques particuliers qui interviennent lorsqu'un soluté se trouve dans le voisinage de plus d'une lacune. Avec ce dernier ajout, les prédictions de notre Hamiltonien pour le système Fe-$V$-C sont en bon accord avec les énergies de liaisons DFT d'amas plus gros non inclus dans la procédure d'ajustement, ce qui tend à légitimer le modèle d'interaction.

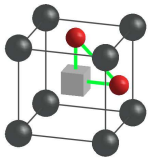
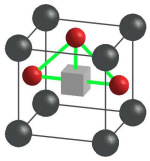
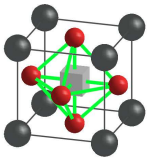
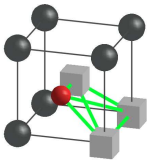
| Amas | $V\mathrm{C}_2$ | $V\mathrm{C}_3$ | $V\mathrm{C}_5$ | $V_3\mathrm{C}$ |
|---|---|---|---|---|
| |  |  |  |  |
| DFT | 1.18 | 1.30 | -1.95 | 0.82 |
| $H_P$ | 0.01 | -0.41 | -4.47 | 1.13 |
| $H_{P+T_1}$ | 1.18 | 1.93 | 4.89 | 1.13 |
| $H_{P+T+Q}$ | 1.18 | 1.34 | -1.93 | 1.13 |
| $H_{P+T_1+Q+T_2}$ | 1.18 | 1.34 | -1.93 | 0.84 |

FIGURE 1.9 – Exemples d'amas $V\mathrm{C}_2$, $V\mathrm{C}_3$, $V\mathrm{C}_5$ et $V_3\mathrm{C}$ et énergies de liaison totales correspondantes en eV d'après les calculs DFT ou un Hamiltonien de paires $(H_P)$, auquel on ajoute le triplet $\varepsilon^{\mathrm{CVC}}_{112}$ $(H_{P+T_1})$, auquel on ajoute deux quadruplets $\varepsilon^{VCCC}(H_{P+T+Q})$, auquel on ajoute enfin des interactions de triplets $\varepsilon^{VCV}_{xyz}$ $(H_{P+T_2})$. Les sphères grises représentent les atomes de fer, le cube la lacune, et les sphères rouges les atomes de carbone.

Un raisonnement similaire est appliqué aux systèmes Fe-$V$-N et Fe-$V$-O. De la même manière, on montre qu'un modèle d'interactions de paires n'est pas satisfaisant et qu'il faut y ajouter des interactions de triplets $\varepsilon^{VXV}_{xyz}$ et $\varepsilon^{XVX}_{xyz}$. Par contre, les quadruplets ne sont nécessaires que dans le cas du carbone. Un résumé de la comparaison entre les différentes données DFT dont nous disposions et les ajustements et prédiction de notre Hamiltonien est présenté Fig. 1.11 (amas $V_nX_m$ avec $0 \leq n \leq 6$ et $0 \leq m \leq 7$). Les valeurs des différentes interactions entrant dans notre Hamiltonien sont résumées dans l'annexe B.

Un commentaire s'impose à propos de l'interaction $\varepsilon_2^{VO}$. Les calculs DFT prédisent que lorsqu'un atome d'oxygène est placé en position $2^{nd}$ nn d'une lacune sur un site octaédrique, cette configuration est stable ($E^{bt}\left(VO_{|2}\right)_{|\text{octa}} = 0.56$ eV). Il en existe cependant une autre où l'oxygène se rapproche de la lacune, et cette position est plus stable que la précédente ($E^{bt}\left(VO_{|2}\right)_{|\text{décalée}} = 1.03$ eV) [20, 18]. Cependant, sitôt qu'un autre atome d'oxygène est ajouté au système à proximité de la lacune, la configuration la plus stable est obtenue avec les deux atomes d'oxygène occupant les sites interstitiels octaédriques. Afin d'assurer la capacité prédictive de notre modèle d'interaction, nous avons décidé d'ajuster $\varepsilon_2^{VO}$ sur la configuration octaédrique, soit $\varepsilon_2^{VO} = -0.56$ eV. La conséquence est que dans la solution solide, la concentration de paires $VO$ risque d'être légèrement sous-estimée (il ne faut pas oublier que la configuration la plus probable de la paire $VO$ reste la configuration $1^{ers}$ nn, avec une énergie de liaison bien plus élevée : $E^{bt}\left(VO_{|1}\right) = 1.43$ eV ). Pour rectifier ce problème, il faudrait différencier les interactions $\varepsilon_2^{VO}$ isolées des interactions $\varepsilon_2^{VO}$ faisant partie d'un amas plus gros, ce qui complexifie l'expression de l'Hamiltonien et donc son utilisation, notamment au cours de simulations MC. Par contre, cette différence d'interactions $\varepsilon_2^{VO}$ sera prise en compte lors de l'utilisation de méthodes analytiques (LTE).

#### 1.3.1.4 Synthèse des modèles d'interaction pour les systèmes Fe-$V$-$X$

Il est assez naturel de penser que l'amplitude des interactions à $N$ corps qui composent l'Hamiltonien devrait converger avec $N$. Pour vérifier cet aspect dans les modèles d'interaction dont la procédure d'ajustement a été présentée ci-dessus, nous comparons la valeur des interactions de triplets $\varepsilon_{xyz}^{\alpha\beta\gamma}$ à l'interaction de paire la plus forte, c'est-à-dire $\varepsilon_1^{VX}$ pour les trois systèmes Fe-$V$-$X$. La majorité des interactions de triplets sont inférieures à 25% de $\varepsilon_1^{VX}$, ce qui nous permet de les interpréter comme des corrections à l'Hamiltonien de paires initial. Ces corrections rendent compte des relaxations de positions atomiques et des effets électroniques collectifs. Certains triplets ont des amplitudes plus importantes : ils sont résumés dans le Tableau 1.4.

| | $\varepsilon_{112}^{XVX}/\varepsilon_1^{VX}$ | $\varepsilon_{123}^{VXV}/\varepsilon_1^{VX}$ | $\varepsilon_{224}^{VXV}/\varepsilon_1^{VX}$ | $\varepsilon_{114}^{VXV}/\varepsilon_1^{VX}$ |
|---|---|---|---|---|
| $X = \text{C}$ | +2.85 | -0.49 | -0.41 | -0.24 |
| $X = \text{N}$ | 0.00 | -0.37 | -0.42 | -0.73 |
| $X = \text{O}$ | -0.38 | -0.25 | -0.23 | -0.58 |

TABLE 1.4 – Interactions de triplets les plus importantes, normalisées par l'interaction de paire lacune-soluté $1^{ers}$ nn ($\varepsilon_1^{VC} = -0.41$ eV, $\varepsilon_1^{VN} = -0.73$ eV et $\varepsilon_1^{VO} = -1.43$ eV).

Dans les deux premières colonnes, N présente un comportement intermédiaire entre C et O, comportement que l'on peut relier à la structure électronique des trois éléments [20, 17]. La dernière colonne du tableau se comprend d'un point de vue des relaxations des positions atomiques du soluté vers les lacunes. Dans une paire $VX$ $1^{ers}$ nn, le soluté est stabilisé en se rapprochant de la lacune par rapport à son site octaédrique initial. Ce décalage de position est plus marqué pour N que pour C et O. Or, dans un amas $V_2X$ où l'interaction $\varepsilon_{114}^{VXV}$ apparaît (*cf.* Fig. 1.10), la symétrie du système impose au soluté de se trouver au centre des deux lacunes, soit sur le site octaédrique initial.

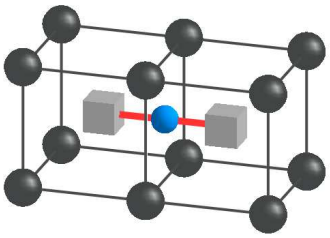


FIGURE 1.10 – Schéma d'un amas $V_2X$.

On comprend bien que le soluté ne peut pas se rapprocher des deux lacunes simultanément. En utilisant notre Hamiltonien, l'énergie totale de l'amas s'écrit :

$$E^{bt}\left(V_2X\right) = -\left(2\varepsilon_1^{VX} + \varepsilon_4^{VV} + \varepsilon_{114}^{VXV}\right). \tag{1.10}$$

Il faut bien voir que dans cette expression, $\varepsilon_1^{VX}$ a la même valeur que pour une paire isolée, c'est-à-dire lorsque le soluté est proche de la lacune. Dans l'amas $V_2X$, le soluté étant plus éloigné de la lacune, l'interaction $\varepsilon_1^{VX}$ devrait être moins attractive que pour la paire isolée. Cela explique pourquoi $\varepsilon_{114}^{VXV} > 0$ (interaction qui déstabilise le système). De manière générale, les paires isolées sont moins contraintes (au niveau des possibilités de relaxation des positions atomiques) que les paires faisant partie d'un amas plus gros. Cette remarque rationalise le caractère répulsif de la majorité des interactions à trois et quatre corps (*cf.* annexe B).

Le triplet $\varepsilon_{112}^{\mathrm{C}V\mathrm{C}}$ qui stabilise l'amas $V\mathrm{C}_2$ (*cf.* Fig. 1.9), qui, physiquement, provient de la création d'une liaison covalente entre les deux atomes de carbone proche d'une lacune, a une amplitude relative très importante (*cf.* première colonne du Tableau 1.4). Dans le fer parfait (*i.e.* sans lacunes) les deux atomes de carbone ne forment pas de liaison covalente. L'Hamiltonien développé pour l'alliage binaire Fe-C ne reproduit donc pas cette interaction particulière. Les interactions de quadruplets $\varepsilon^{V\mathrm{CCC}}$ sont des corrections apportées à ce triplet $\varepsilon_{112}^{\mathrm{C}V\mathrm{C}}$, qui expliquent la difficulté qu'a un atome de C à créer simultanément plusieurs liaisons covalentes avec ses voisins. L'amplitude des interactions de quadruplets doit donc être comparée à l'amplitude de ce triplet (respectivement 50% et 70%). Aucun phénomène comparable n'apparait pour l'azote et l'oxygène, et l'on peut modéliser ces systèmes avec une précision satisfaisante en se basant sur un Hamiltonien qui n'inclut aucune interaction de triplets ou de quadruplets de très forte amplitude.

La Fig. 1.11 synthétise la comparaison entre les énergies de liaison d'amas $V_nX_m$ issues des calculs DFT et celles obtenues avec les modèles d'interaction sur réseau développés dans cette section.

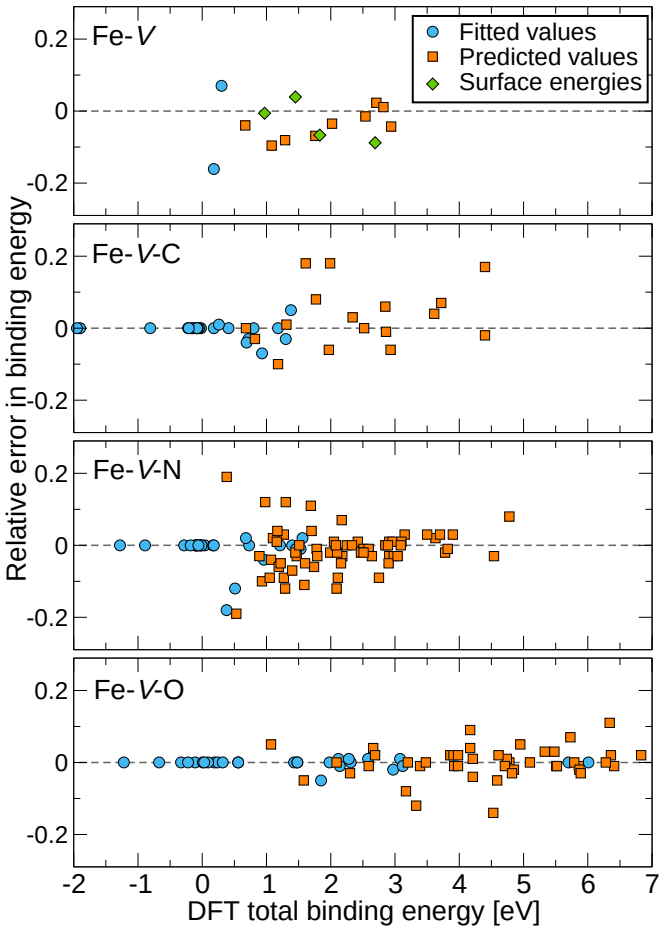



FIGURE 1.11 – Synthèse de l'erreur relative entre notre Hamiltonien sur réseau et les calculs DFT, pour les amas ayant servi à l'ajustement du modèle d'interaction (disques bleus) et pour les amas exclus de la procédure de l'ajustement (carrés oranges). L'erreur relative est définie comme $\left(E^{bt}\left(V_nX_m\right)_{|\mathrm{H}} - E^{bt}\left(V_nX_m\right)_{|\mathrm{DFT}}\right)/E^{bt}\left(V_nX_m\right)_{|\mathrm{DFT}}$. Pour le système Fe-$V$, le calcul de l'erreur relative commise sur les rapports d'énergies de surface (losanges verts [188]) permet également de vérifier la quantitativité des prédictions de l'Hamiltonien (*cf.* chapitre 4).

Le caractère prédictif de notre Hamiltonien, ajusté uniquement sur les petits amas, semble montrer que l'énergie de liaison des gros amas peut se décomposer comme une somme d'énergies de liaisons de petits amas. Ce modèle peut donc servir à trouver des structures stables de lacunes et de solutés, à condition bien sûr de disposer d'une méthode efficace d'exploration de l'espace des configurations. Le paragraphe suivant présente une méthode que nous avons développé en ce sens.

### 1.3.2 Développement d'une méthode itérative et déterministe de calcul d'énergies libres de liaison d'amas

L'utilisation des LTE comme approximation de l'énergie libre du système nécessite de connaître l'énergie des états excités les plus stables du système. Nous verrons au § 1.4.1.1 que chaque état excité peut être interprété comme un amas $V_nX_m$ inséré dans la matrice de fer. Le problème se résume donc

à trouver les configurations les plus stables des amas $V_nX_m$. Sachant que le nombre de configurations possibles d'un amas augmente très rapidement avec la somme $(n+m)$, une évaluation rapide de l'énergie de chaque configuration est donc nécessaire, et c'est pourquoi nous utilisons l'Hamiltonien développé dans la section précédente, et non les calculs DFT. Reste à explorer l'espace des configurations pour tester chaque configuration de l'amas. Cet aspect est couramment traité en simulation MC : d'une part on peut être confronté à des problèmes de piégeage numérique (rien n'indique alors que la configuration la plus stable ait été trouvée) ; d'autre part il est difficile d'en extraire l'entropie de configuration (ou multiplicité géométrique de chaque configuration qui correspond au facteur $g_i$ de l'Eq. 1.23) avec une précision satisfaisante. De plus, les simulations MC sont nécessairement réalisées à concentration (ou potentiel chimique) et température fixées, et l'efficacité de la simulation est liée à ces conditions. Une alternative consiste à utiliser un algorithme de Wang-Landau [319, 320], grâce auquel Posselt a obtenu les coefficients $g_i$ pour les amas de Cu dans Fe [251]. L'idée est de restreindre l'espace configurationnel aux seules configurations qui ne contiennent qu'un amas connexe [7] et d'échantillonner l'espace des énergies du système avec une probabilité liée à $g_i$. Avec un Hamiltonien à relativement longue portée, l'exploration stochastique de cet espace des configurations d'amas connexes peut tout de même nécessiter des temps de simulations importants avant d'obtenir une statistique suffisante sur les coefficients $g_i$. Nous avons donc développé une méthode déterministe qui permet de trouver les configurations les plus stables de chaque amas de type $V_nX_m$ et les multiplicités géométriques associées. Cette méthode est présentée dans le paragraphe suivant.

#### 1.3.2.1 Principe de la méthode

L'utilisation d'un Hamiltonien sur réseau avec un nombre fini d'interactions implique que l'énergie de liaison totale d'un amas de taille arbitraire peut s'exprimer comme une somme d'énergies de liaisons totales d'amas plus petits. On peut alors raisonnablement penser que la configuration la plus stable d'un amas donné contient les configurations les plus stables d'amas plus petit. Notre méthode d'exploration de l'espace des configurations vise donc à mettre en place une approche itérative, où les configurations d'un amas sont déterminées à partir des configurations des amas plus petits. Afin de simplifier les notations dans l'explication, nous ne faisons pas de distinction entre les lacunes et les solutés et considérons simplement un amas de taille $n$, noté $A_n$. La généralisation à un amas constitué d'un nombre quelconque d'espèces différentes est directe.

Le point de départ est une matrice de fer dans laquelle on place un atome $A$. Une boîte de calcul est créée autour de cet atome, dont la taille dépend de la portée des interactions thermodynamiques qui composent l'Hamiltonien. Un autre atome $A$ est placé sur chacun des sites appartenant à la boîte de calcul et l'énergie de la configuration qui en résulte est calculée via notre Hamiltonien sur réseau. Il n'est pas nécessaire d'explorer les configurations où le second atome serait à plus longue portée car la configuration correspondrait à un amas déconnecté, c'est-à-dire un amas qui peut être décomposé en deux amas qui n'interagissent pas. Par opposition, un amas connecté est un amas qui ne peut pas être décomposé de cette manière. On ne s'intéresse qu'aux amas connectés, car les amas déconnectés donnent lieu aux contre-termes dans le LTE (*cf.* § 1.3.3.2) et ceux-ci sont négligeables dans les solutions solides diluées que nous étudions. Ainsi, en explorant chaque site de la boîte de calcul avec un second atome $A$, toutes les configurations connectées possibles de l'amas $A_2$ on été testées, et les différentes configurations (différentiées par leur énergie de liaison) sont enregistrées. Pour obtenir les configurations possibles de l'amas $A_3$, une configuration de l'amas $A_2$ est sélectionnée. Une boîte de calcul, toujours

7. Un amas connexe est un amas qui ne peut pas être séparé en deux amas sans interaction thermodynamique entre eux.

limitée par la portée des interactions thermodynamiques, est construite autour de chaque atome de cette configuration. La boîte de calcul réelle correspond à la réunion de ces deux boîtes. Chaque site de la boîte est exploré avec un troisième atome $A$, et les configurations sont à nouveau différentiées par leur énergie. La procédure est répétée pour chaque configuration possible de l'amas $A_2$. De cette manière, l'ensemble des configurations connectées de l'amas $A_3$ est obtenu. La méthode est donc itérative, les configurations de l'amas $A_n$ étant obtenues à partir des configurations de l'amas $A_{n-1}$, et déterministe, car l'exploration de tous les sites de la boîte de calcul est systématique. Cette procédure est illustrée sur la Fig. 1.12, sur l'exemple des amas $V_nX_m$.

Deux problèmes techniques demeurent : le premier est le nombre grandissant rapidement avec $n$ de configurations possibles d'un amas $A_n$. Comme les configurations de l'amas $A_{n+1}$ sont obtenues à partir d'une exploration de l'espace autour de chacune des configurations de $A_n$, on comprend bien que cette procédure devient vite inapplicable (temps de calcul trop important) lorsque $n$ augmente. Pour résoudre cette difficulté, seul un nombre donné $N(A_n)$ de configurations est gardé à chaque itération. Les configurations de $A_{n+1}$ sont donc obtenues après exploration des $N(A_n)$ configurations les plus stables de $A_n$, et non la totalité. Cette approche est valable si on ne rate pas de configurations stables de $A_{n+1}$ qui seraient issues d'une configuration de $A_n$ n'appartenant pas aux $N(A_n)$ plus stables. En pratique, nous avons testé la convergence des résultats obtenus avec la valeur $N(A_n)$ et avons choisi $N(A_n) = 50$, ce quelque soit $n$. La valeur adéquate de $N(A_n)$ est évidemment fonction de l'Hamiltonien du système.

Le second problème est l'obtention des facteurs de multiplicité géométrique des amas, $g_i$, qui sont liés à l'entropie de configuration de l'amas. Pour ce calcul, une nouvelle méthode a été développée. Elle est détaillée au paragraphe suivant.

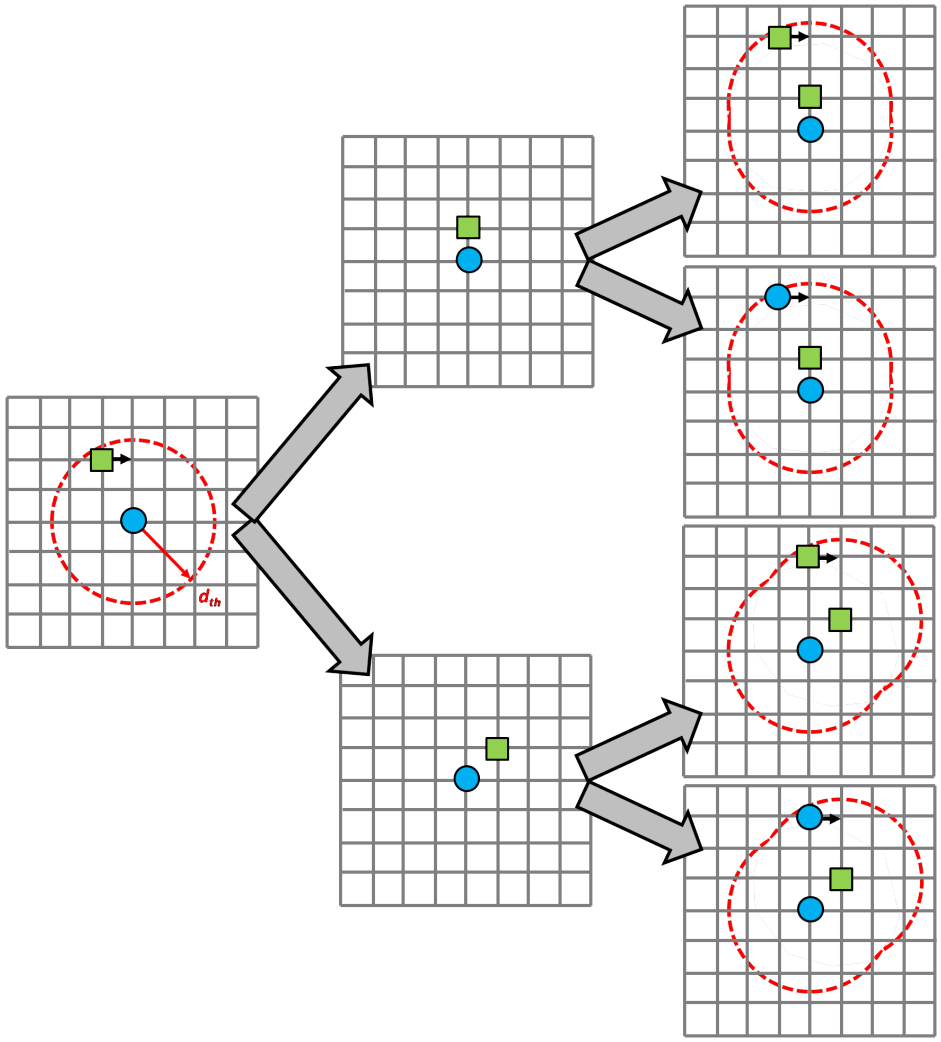



FIGURE 1.12 – Schéma expliquant notre méthode itérative d'exploration de l'espace des configurations des amas, présentée sur l'exemple des amas $V_nX_m$. Les configurations d'un amas donné sont obtenues à partir des configurations de l'amas $V_{n-1}X_m$, et à partir de celles de l'amas $V_nX_{m-1}$. La lacune est représentée par un carré vert, le soluté par un disque bleu. Initialement, $V$ explore les sites situés à une distance inférieure à la distance d'interaction thermodynamique $d_{th}$ du soluté (les rôles de $V$ et $X$ sont interchangeables pour cette première étape). Cela permet d'obtenir les configurations des paires $VX$. Supposons qu'on ne garde que les deux configurations les plus stables. Pour chacune, la lacune explore les sites où elle est en interaction thermodynamique avec l'un des constituants de la paire. Cela donne un ensemble de configurations d'amas $V_2X$, mais pas la totalité, car d'autres seront obtenues en testant différentes positions du soluté autour d'une paire $V_2$. De même, le soluté explore les sites où il est en interaction thermodynamique avec un des constituants de la paire ce qui permet d'obtenir un ensemble de configurations de l'amas $VX_2$.

#### 1.3.2.2 Calcul de l'entropie de configuration

Pour une configuration $i$ du système, *i.e.* un amas $A_n$ connecté, le coefficient $g_i$ de l'Eq. 1.23 correspond à la multiplicité géométrique de l'amas, en d'autres termes le nombre de configurations équivalentes obtenues par application des opérations de symétrie du cristal. Ce coefficient est lié à l'entropie de configuration de cet amas. Nous souhaitons utiliser la méthode itérative décrite au paragraphe précédent pour déduire $g_i(A_n)$ à partir des coefficients $g_j(A_{n-1})$, où $j\epsilon\Theta_i(A_n)$, l'ensemble des configurations de $A_{n-1}$ permettant d'obtenir la configuration $i$ de $A_n$ par ajout d'un atome. Soit $\alpha^{j,i}_{n-1,n}$ le nombre de façon d'ajouter cet atome pour obtenir la configuration $i$ de $A_n$ à partir de la configuration $j$ de $A_{n-1}$ :

$$g_i(A_n) = \frac{1}{n} \sum_{j\epsilon\Theta_i(A_n)} g_j(A_{n-1})\,\alpha^{j,i}_{n-1,n}. \tag{1.11}$$

Le facteur $1/n$ vient du fait que les atomes $A$ formant l'amas sont indiscernables les uns des autres. L'ordre dans lequel ils ont été ajoutés n'a donc pas d'importance. L'Eq. 1.11 est difficile à appliquer car en pratique, on a rarement accès à l'ensemble $\Theta_i(A_n)$, qui grandit rapidement avec le nombre $n$. La méthode que nous avons développée ne requiert qu'un seul élément de l'ensemble $\Theta_i(A_n)$ pour obtenir $g_i(A_n)$ ce qui la rend très simple d'utilisation, en combinaison avec le schéma d'exploration du § 1.3.2.1.

Définissons $\tilde{g}_i$ la multiplicité géométrique d'un amas $A_n$ pour lequel les $n$ atomes $A$ sont discernables les uns des autres. La distinction sera faite sur l'ordre d'ajout des atomes à l'amas. Soit $S_i(A_n)$ le nombre d'opérations de symétrie non-équivalentes qui ne modifient pas la configuration $i$ de $n$ atomes $A$ indiscernables. On a alors :

$$g_i(A_n) = \tilde{g}_i(A_n) \times \frac{1}{n!} \times \frac{1}{1+S_i(A_n)}. \tag{1.12}$$

Le facteur $1/n!$ provient du fait que dans $g_i(A_n)$ les particules sont indiscernables. Si on ne prend pas en compte les symétries de la configuration, certaines configurations sont comptées deux fois (en effet, $g_i$ est une multiplicité géométrique par site cristallographique). Les opérations de symétrie incluent les rotations, les symétries planes, les symétries centrales et toute composition de ces transformations. Soit $\tilde{\alpha}^{j,i}_{n-1,n}$ l'équivalent de $\alpha^{j,i}_{n-1,n}$ mais pour le cas où toutes les particules des configurations $i$ et $j$ sont discernables. Il s'ensuit :

$$\tilde{g}_i(A_n) = \tilde{g}_j(A_{n-1}) \times \tilde{\alpha}^{j,i}_{n-1,n} \times n. \tag{1.13}$$

Le facteur $n$ vient du fait que le facteur $\tilde{\alpha}^{j,i}_{n-1,n}$ est obtenu à partir de l'ajout d'un atome à un configuration $j$ de $A_{n-1}$, c'est-à-dire que cet atome particulier est ajouté en $n$-ième position. Il aurait pu être ajouter précédemment, dans une des $(n-1)$ autres positions. En combinant les Eqs. 1.12 et 1.13, on obtient :

$$\begin{aligned} g_i(A_n) &= \frac{\tilde{g}_j(A_{n-1}) \times \tilde{\alpha}^{j,i}_{n-1,n} \times n}{n! \times (1+S_i(A_n))} \\ &= \frac{g_j(A_{n-1}) \times \tilde{\alpha}^{j,i}_{n-1,n} \times n \times (n-1)!}{n!} \times \frac{1+S_j(A_{n-1})}{1+S_i(A_n)}, \end{aligned} \tag{1.14}$$

soit :

$$g_i\left(A_n\right) = g_j\left(A_{n-1}\right) \times \tilde{\alpha}_{n-1,n}^{j,i} \times \frac{1+S_j\left(A_{n-1}\right)}{1+S_i\left(A_n\right)}. \tag{1.15}$$

Cette équation nous renseigne sur la démarche à appliquer pour obtenir $g_i\left(A_n\right)$ à partir de n'importe quel $g_j\left(A_{n-1}\right)$ :

- il suffit d'avoir une seule configuration $j\epsilon\Theta_i\left(A_n\right)$, car toutes donnent le même résultat ;
- il faut artificiellement discerner les composants d'un amas, de manière à obtenir le facteur $\tilde{\alpha}_{n-1,n}^{j,i}$ ;
- il faut réaliser une étude des symétries des configurations $i$ et $j$.

Cette équation peut s'écrire d'une manière un peu différente, qui montre que pour obtenir $g_i\left(A_n\right)$, il suffit de connaître l'ensemble des coefficients $\tilde{\alpha}_{p-1,p}^{k,l}$ le long d'un "chemin de construction" de la configuration $i$ de l'amas $A_n$, et de connaître les symétries de cette configuration :

$$g_i\left(A_n\right) = \frac{\prod_{p=2,n} \tilde{\alpha}_{p-1,p}^{k,l}}{1+S_i\left(A_n\right)}. \tag{1.16}$$

Le "chemin de construction" désigne un ensemble de configurations $k, l, \ldots$ d'amas de taille incrémentale $A_1, A_2, \ldots$ où l'on peut passer de l'une à la suivante par ajout d'un atome $A$. La configuration de $A_n$ à laquelle on aboutit doit être la configuration $i$. Pour un amas donné, il existe bien évidemment plusieurs chemins de construction, mais l'exploration d'un seul est suffisante pour obtenir $g_i$. Un exemple d'application de cette méthode sur un réseau bidimensionnel est donné Fig. 1.13.

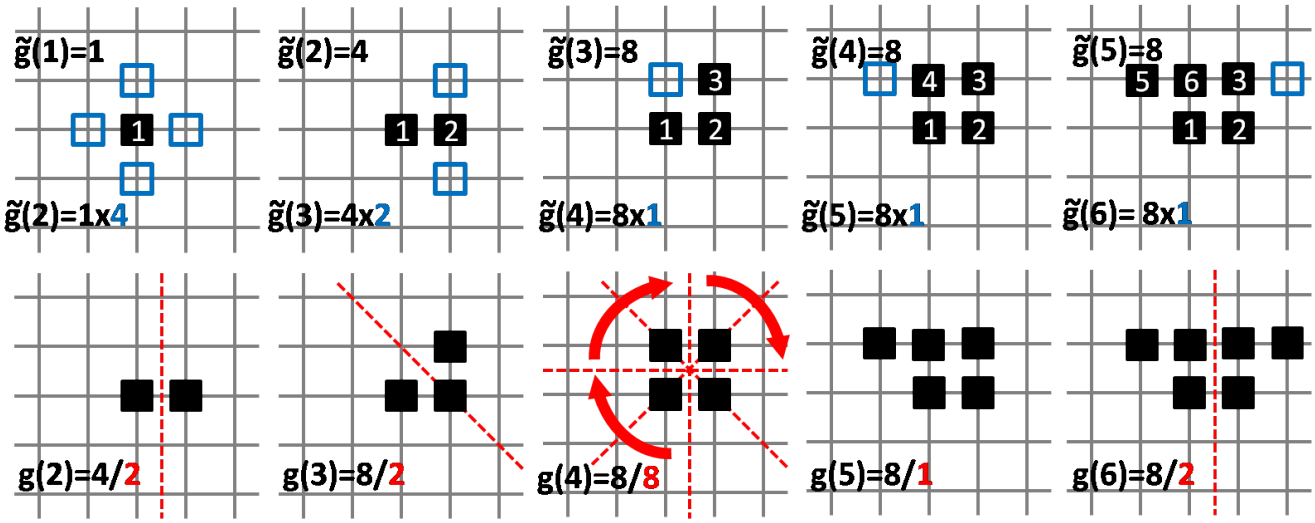



FIGURE 1.13 – Exemple d'application de notre méthode de calcul des multiplicité d'amas sur un réseau quadratique. Les atomes $A$ (carrés noirs) numérotés sont différenciés les uns des autres (par leur ordre d'apparition), tandis que les carrés noirs non-numérotés représentent des atomes équivalents. En bleu figurent les sites possibles d'ajout d'un atome (coefficient $\tilde{\alpha}_{n-1,n}^{j,i}$), et en rouge les opérations de symétries qui laissent l'amas $A_n$ invariant.

Nous avons donc mis au point une méthode permettant d'explorer l'espace configurationnel des amas à partir d'un Hamiltonien d'Ising sur réseau. Pour chaque amas de taille donnée, cette méthode donne les configurations les plus stables de l'amas, ainsi que l'énergie et la multiplicité géométrique associée à chacune. On a donc accès à une énergie libre de liaison (effective et dépendant de la température)

de l'amas, incluant l'entropie configurationnelle. La procédure itérative permettant d'obtenir l'énergie des configurations d'un amas de taille $n$ à partir de celles d'amas de tailles $(n-1)$ prend typiquement quelques minutes de calcul sur un processeur. Cette méthode pourrait d'ailleurs être parallélisée pour diminuer le temps de calcul et accéder à des tailles d'amas plus importantes.

#### 1.3.2.3 Application aux systèmes Fe-$V$-$X$

La méthode développée dans cette section a été appliquée aux systèmes Fe-$V$-$X$ dans le but d'obtenir des énergies libres de liaison d'amas lacunes-solutés. Ces données sont directement utilisables dans les LTE (*cf.* § 1.4.1.1) ou encore pour des simulations qui travaillent à l'échelle des amas, typiquement le Monte Carlo sur objet ou la dynamique d'amas (*cf.* chapitre 2). La Fig. 1.14 présente quelques résultats obtenus pour ces systèmes, pour des tailles d'amas allant jusqu'à $n+m=100$. La Fig. 1.14 d), montre que la différence d'énergie de liaison effective entre T = 0 K et T = 1000 K est faible ($\leq 0.7$ eV) et ne présente pas de variation systématique claire avec la taille et/ou la stœchiométrie des amas $V_nX_m$.

Ces données nous ont également permis de tester la validité des lois capillaires à l'échelle atomique, pour des amas 2D (oxydes$(\mathrm{Fe_2O})_m$) et 3D (cavités $V_n$). Cette étude est présentée en annexe C.

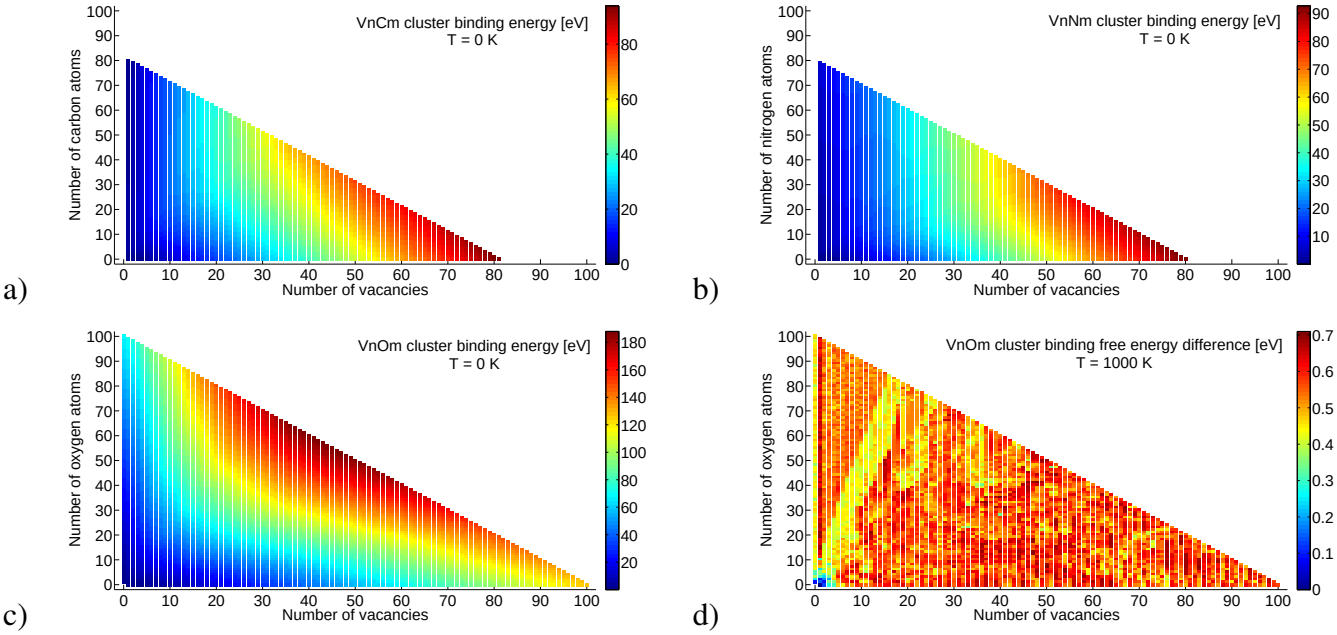



FIGURE 1.14 – a), b), c) : Énergie de liaison totale (couleur) de la configuration la plus stable de chaque amas $V_nX_m$, pour $X$ =C, N et O, respectivement ; d) Pour les amas $V_n\mathrm{O}_m$, différence entre l'énergie de liaison effective de chaque amas à T = 1000 K et l'énergie de liaison de la configuration la plus stable. L'énergie de liaison effective se calcule de la façon suivante : $E^{bt}(V_nX_m) = k_BT\ln\left(\sum_i g_i \exp\left(E_i^{bt}/k_BT\right)\right)$, où la somme s'effectue sur toutes les configurations $i$ de l'amas $V_nX_m$. Ces résultats sont obtenus en appliquant la méthode développée au § 1.3.2.

Notre méthode déterministe d'exploration de l'espace de configuration des amas basée sur un Hamiltonien sur réseau a permis de révéler certaines configurations stables d'amas. Il est donc utile de l'appliquer en parallèle d'une étude DFT. En effet, le nombre de configurations d'amas $V_nX_m$ augmente

drastiquement avec la somme $n+m$, aussi doit-on sélectionner les configurations à calculer en DFT. La procédure décrite dans cette section fournit un cadre rigoureux pour effectuer cette sélection : à partir d'un ensemble d'énergies de liaison d'amas calculées en DFT, un Hamiltonien sur réseau est ajusté. On est alors capable de trouver les configurations les plus stables de chaque amas pour cet Hamiltonien. Si ces configurations sont différentes de celles déjà calculées, de nouveaux calculs DFT permettent d'une part de s'assurer de la stabilité de ces configurations, et d'autre part de corriger l'Hamiltonien s'il s'avère qu'elles ne sont pas les configurations les plus stables.

Enfin, on peut voir apparaître des stœchiométries $(n,m)$ particulièrement stables, comme par exemple dans le cas de l'oxygène (Fig. 1.14 c). Pour une taille $(n+m)$ donnée, le maximum d'énergie de liaison apparaît pour une stœchiométrie proche de $(1V,2\mathrm{O})$, ce qui peut donner des idées de structures pour les germes de précipités. Cet aspect sera abordé au Chap. 3. La Fig. 1.14 d) montre la différence entre l'énergie libre à $T$ = 1000 K (qui prend en compte différentes configurations d'amas ainsi que les multiplicités géométriques associées) et l'énergie de la configuration la plus stable de l'amas. On voit donc qu'à $T$ = 1000 K, la prise en compte des différentes configurations de chaque amas est importante, puisque les amas sont stabilisés d'environ 0.60 eV. La stœchiométrie de l'amas a cependant peu d'influence sur l'amplitude de cette stabilisation en température, excepté pour les tout petits amas et les amas d'une stœchiométrie proche de $V\mathrm{O}_4$. Nous n'avons pas été en mesure d'identifier la raison pour laquelle les amas proches de cette stœchiométrie étaient moins stabilisés que les autres stœchiométries d'amas d'environ 0.15 eV.

### 1.3.3 Développements basse température (LTE)

Les grandeurs thermodynamiques sont par définition des moyennes d'équilibre et peuvent être calculées analytiquement. En règle général, les méthodes analytiques représentent un gain de temps considérable par rapport aux simulations numériques (notamment pour des études systématiques en fonction de divers paramètres), et évitent tout problème de piégeage numérique. Dans le cadre de l'étude des alliages, on se tourne naturellement vers les méthodes de physique statistique qui reproduisent parfaitement les résultats des simulations MC à condition d'identifier les configurations pertinentes du système.

Parmi ces méthodes, nous citerons le champ-moyen de point, la méthode de variation des amas et les développements basse température [73, 76]. La méthode de champ moyen de point, ou approximation de Bragg-Williams (BW), a l'avantage de la simplicité. Elle néglige les corrélations entre sites cristallographiques du système, si bien qu'une concentration de paire (moyenne thermodynamique à deux sites), s'exprime comme le produit de moyennes thermodynamiques à un point :

$$\left\langle n_i^\alpha n_j^\beta \right\rangle = \langle n_i^\alpha \rangle \left\langle n_j^\beta \right\rangle = [\alpha]\,[\beta]\,, \tag{1.17}$$

où les crochets $\langle . \rangle$ représentent une moyenne d'ensemble ; $n_i^\alpha$ est un nombre d'occupation de site qui vaut 1 si le site $i$ est occupé par un atome d'espèce $\alpha$ et 0 sinon ; $[\alpha]$ représente la concentration nominale d'atomes d'espèce $\alpha$. Précisons que l'égalité $\langle n_i^\alpha \rangle = [\alpha]$ n'est valable que pour les systèmes homogènes. Pour des systèmes inhomogènes mais localement homogènes, $[\alpha]$ devient une concentration locale.

L'extension naturelle du champ moyen de point est la méthode de variation des amas (CVM pour Cluster-Variation Method en anglais [162, 76, 77]) consiste à considérer de manière exacte les corrélations entre sites inclus dans un amas maximal donné, cet amas étant décrit comme entouré par un milieu moyen homogène. Le calcul de l'énergie interne de ces amas ne représente pas de difficulté particulière, mais c'est l'estimation de l'entropie de configuration qui pose problème. Dans la CVM, Celle-ci est ap-

proximée par la somme des entropies de configuration de chacun des amas, à laquelle il faut retirer la contribution du recouvrement entre plusieurs amas. La difficulté d'application de cette technique augmente rapidement avec la taille de l'amas maximal et la portée des interactions thermodynamiques, *i.e.* avec la taille de la zone locale où la configuration du système est traitée de manière exacte.

Pour les solutions solides diluées qui nous intéressent, l'approximation de Bragg-Williams n'est pas suffisante car elle ne prend pas en compte l'environnement local des atomes, et la CVM est trop compliquée à utiliser pour des amas de plus de quelques sites. Nous avons donc choisi d'utiliser les développements basse température de l'énergie libre du système (LTE, pour Low-Temperature Expansion en anglais). Cette méthode permet de traiter de manière très précise la configuration géométrique locale d'atomes de solutés en interaction dans une matrice pure d'atomes de solvant : elle est donc parfaitement adaptée à l'étude des solutions solides diluées. Kohan *et al.* ont montré que les LTE étaient notamment très efficaces pour calculer des diagrammes de phase à basse température, dans des systèmes où l'hamiltonien est complexe et l'utilisation des simulations MC ou de la CVM est limitée [169]. Appliqué aux alliages de Pd-V, ils montrent également que les LTE peuvent être construits à partir des mêmes informations que celles nécessaires pour la CVM (multiplicités géométriques des amas).

#### 1.3.3.1 LTE dans un ensemble Grand-Canonique

Commençons par exprimer le grand potentiel $\mathcal{A}$ du système :

$$\mathcal{A} = -k_B T \ln(Z), \tag{1.18}$$

avec $Z$ la fonction de partition du système dans l'ensemble grand-canonique, qui s'écrit :

$$Z = \sum_i \exp\left[\frac{-E_i + \sum_\alpha n_\alpha(i)\,\mu_\alpha}{k_B T}\right]. \tag{1.19}$$

La somme (infinie) est réalisée sur toutes les configurations $i$ d'énergie $E_i$ et contenant $n_\alpha(i)$ atomes de type $\alpha$. $\mu_\alpha$ est le potentiel chimique associé à l'espèce $\alpha$. L'idée d'un LTE est de faire un développement limité de l'énergie libre du système autour d'une configuration de référence d'énergie $E_0$ et contenant $n_\alpha(0)$ atomes d'espèce $\alpha$. Pour cela, on commence par mettre en facteur le terme qui correspond à la configuration de référence :

$$\mathcal{A} = \left(E_0 - \sum_\alpha n_\alpha(0)\,\mu_\alpha\right) - k_B T \ln\left(1 + \sum_i \exp\left[\frac{\zeta_i}{k_B T}\right]\right), \tag{1.20}$$

avec $\zeta_i = -(E_i - E_0) + \sum_\alpha (n_\alpha(i) - n_\alpha(0))\,\mu_\alpha = -\Delta E_i + \sum_\alpha \Delta n_\alpha(i)\,\mu_\alpha$. La somme sur les configurations $i$ est désormais restreinte aux configurations pour lesquelles $\zeta_i < 0$, et ces configurations sont dénommées états excités. Soit $G_{\zeta_i}$ le nombre de configurations ayant la même valeur de $\zeta_i$. On fixe une valeur $\zeta_M$ (qui sera précisée ultérieurement) au-delà de laquelle $\zeta_i$ est tellement faible que l'influence de la configuration correspondante sur $\mathcal{A}$ est négligeable. Avec ces définitions et en faisant un développement limité du logarithme de l'Eq. 1.20 au premier ordre (par convention de notation, nous prendrons $G_0 = 0$) :

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 - k_B T \sum_{\zeta_i=0}^{\zeta_M} G_{\zeta_i} \exp\left[\frac{\zeta_i}{k_B T}\right], \tag{1.21}$$

où $\mathcal{A}_0 = E_0 - \sum_\alpha n_\alpha(0)\,\mu_\alpha$. La concentration nominale en espèce $\alpha$ (définie par rapport au nombre $N_s$ de sites cristallographiques du système) se calcule en dérivant $\mathcal{A}$ par rapport à $\mu_\alpha$ :

$$\begin{aligned}[\alpha] &= -\frac{1}{N_s}\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \mu_\alpha} \\ &= \frac{n_\alpha(0)}{N_s} + \sum_{i=0}^{M} n_\alpha(i)\, g_i \exp\left[\frac{-\Delta E_i + \sum_\alpha \Delta n_\alpha(i)\,\mu_\alpha}{k_B T}\right], \end{aligned} \tag{1.22}$$

où $g_i = G_i/N_s$ et pour alléger les notations l'indice $i$ représente une des configurations du système vérifiant $\zeta = \zeta_i$. Le facteur $g_i$ s'interprète comme l'exponentielle de l'entropie de configuration de l'état excité $i$, et le terme :

$$P_i = g_i \exp\left[\frac{-\Delta E_i + \sum_\alpha \Delta n_\alpha(i)\,\mu_\alpha}{k_B T}\right], \tag{1.23}$$

représente la probabilité (normalisée par $N_s$) de la configuration $i$. Le calcul des concentrations par LTE nécessite donc d'identifier les configurations importantes, et de connaître leur énergie $\Delta E_i$ et leur multiplicité $g_i$. On parle de développement basse-température, car à $(\zeta_i - \zeta_j)$ fixé entre deux configurations $i$ et $j$, plus la température est basse et plus le rapport $P_i/P_j$ sera marqué, ce qui permet de limiter la somme de l'Eq. 1.21 à quelques termes seulement.

#### 1.3.3.2 Notion de contre-termes

Pour obtenir le facteur de multiplicité $g_i$, il suffit de dénombrer les niveaux d'excitation de $\zeta_i$ identique. Considérons un alliage binaire $AB$ avec tendance à la démixtion et l'état de référence suivant : un réseau cubique centré (BCC) de $N_s$ sites tous occupés par un atome de type $A$. Le premier niveau d'excitation du système (celui pour lequel $\zeta_i$ est le plus faible en valeur absolue) consiste à changer un atome de $A$ par un atome de $B$. Il y a $N_s$ états équivalents (chaque atome de $A$ peut être remplacé par un atome de $B$ donc $G_1 = N_s$) qui ont tous $\zeta_1 = -\Delta E_1 + \mu_B - \mu_A$. Soit $z$ la coordinence du réseau, l'état excité qui consiste à introduire deux atomes de $B$ premiers voisins l'un de l'autre à comme multiplicité : $G_2 = N_s \times z$. On peut également introduire les deux atomes $B$ sans interaction thermodynamique entre eux (*i.e.* séparés par une distance supérieure aux premiers voisins dans cet exemple). Pour cet état excité : $G_{2'} = N_s \times (N_s - z)$. Considérons maintenant les états excités contenant trois atomes $B$. Un calcul approximé des facteurs de multiplicité donne : $G_3 = N_s \times z \times 2(z-1)$ (trois atomes $B$ en interaction) ; $G_{3'} = N_s \times z \times (N_s - 2z + 2)$ (deux atomes $B$ en interaction, le troisième étant isolé) ; $G_{3''} \simeq N_s \times (N_s - z) \times (N_s - 2z)$ (trois atomes $B$ sans interactions thermodynamiques les uns avec les autres). Le théorème des amas connexes [76] stipule que dans le développement limité du logarithme (Eq. 1.21), seuls les termes linéaires en nombre de sites doivent être conservés. Ainsi : $g_1 = 1$, $g_2 = z$, $g_{2'} = -z$, $g_3 = 2z(z-1)$, $g_{3'} = -2z(z-1)$, et $g_{3''} = 2z^2$. Les configurations $2'$, $3'$ et $3''$ contiennent des atomes $B$ sans interactions thermodynamiques entre eux : elles ne sont donc pas favorisées sur le plan énergétique. Elles vont cependant être nécessaires dans l'expression de l'énergie libre $\mathcal{A}$ (*cf.* Eq. 1.21) si la concentration en atomes $B$ devient importante, car ces configurations dissociées, ou contre-termes, vont modéliser les effets de frustration du système liés à l'impossibilité de disposer tous les atomes $B$ sans interactions si la concentration nominale de $B$ devient trop importante. La détermination des facteurs de multiplicité $g_i$ est un problème de dénombrement qui est loin d'être trivial en pratique. Il sera discuté en détail au § 1.3.2.2. Sans les contre-termes, un LTE revient essentiellement à faire un bilan de

masse de chaque espèce (Eq. 1.22) [333, 94, 99, 139], mais les LTE sont cependant définis de manière plus rigoureuse et leur éventuelle généralisation est donc facilitée.

## 1.4 Évaluation de l'impact des amas lacunes-solutés sur les propriétés thermodynamiques macroscopiques de la solution solide

Les modèles d'interaction sur réseau que nous avons ajustés pour reproduire les énergies de liaison d'amas $V_nX_m$ (§ 1.3.1) doivent être combinés à une méthode d'échantillonnage permettant d'effectuer une moyenne thermodynamique des différentes configurations du système et donc d'évaluer la concentration de chaque amas (à température donnée). Pour cela, nous pouvons soit utiliser directement les simulations MC à l'échelle atomique, soit réaliser l'exploration de l'espace des configurations avec notre procédure déterministe (§ 1.3.2) et effectuer les moyennes thermodynamiques à partir d'un LTE (§ 1.3.3).

Classiquement, c'est la simulation MC qui est utilisée. Elle n'est cependant pas applicable dans le cas d'une solution solide où deux espèces très diluées sont en interaction. Une boîte de simulation MC contient typiquement $10^6 - 10^7$ atomes, alors que la concentration d'équilibre de lacunes dans le fer pur, à T = 1000 K, est $[V]_{|eq} \simeq 10^{-11}$. Ainsi, avec une seule lacune dans la boîte de simulation, le système est déjà sursaturé en lacunes d'au moins 4 ordres de grandeur. Lorsqu'une seule lacune est présente dans la boîte de calcul, une procédure de renormalisation du temps est possible, comme celle utilisée dans les simulations MC cinétiques [230], qui considère que cette sursaturation produit une accélération de la diffusion, proportionnelle à $[V]_{|MC}$. Cette procédure nécessite de négliger l'interaction entre plusieurs lacunes. Pour une simulation MC thermodynamique, la notion de temps physique est remplacée par celle de temps de simulation, qui se compte en nombre de pas MC. Les concentrations des amas $VX_n$ évoluent linéairement avec la concentration totale de lacunes $[V]_{|MC}$, et elles doivent toutes être renormalisées par un facteur $[V]_{|eq} / [V]_{|MC}$.

L'objectif de notre étude est de regarder l'impact des amas lacunes-solutés dans une solution solide diluée. L'hypothèse classique que les amas plus grands que les paires sont en quantités négligeables dans la solution solide diluée revient à limiter arbitrairement les possibles interactions entre amas, et donc leur impact. Même si la littérature montre que les bi-lacunes n'ont pas d'effet visible sur la thermodynamique ou la cinétique du fer-$\alpha$ pur à l'équilibre thermique, il n'y a pas de raison de tirer la même conclusion pour les amas $V_2X_m$, $V_3X_m$, *etc*. Ainsi, nous souhaitons avoir la possibilité de considérer plusieurs lacunes et plusieurs solutés simultanément. Regardons le cas très simple d'un système contenant des mono-lacunes ($V_1$) et des bi-lacunes ($V_2$). Leurs concentrations sont liées par deux relations :

$$[V_2] = [V_1]^2 \exp\left(\frac{E^{bt}(V_2)}{k_B T}\right), \tag{1.24}$$

$$[V]_{|tot} = [V_1] + 2[V_2]. \tag{1.25}$$

En combinant ces relations, on peut exprimer la proportion de mono-lacunes $V_1$ :

$$\frac{[V_1]}{[V]_{|tot}} = \frac{-1+\sqrt{1+2\alpha}}{\alpha}, \tag{1.26}$$

avec $\alpha = 4\,[V]_{|tot} \exp\left(E^{bt}\left(V_2\right)/k_B T\right)$. Un développement limité au premier ordre reviendrait à négliger l'effet des bi-lacunes, que l'on souhaite justement prendre en compte. On effectue donc le développement limité au second ordre :

$$\frac{[V_1]}{[V]_{|tot}} = 1 - [V]_{|tot} \exp\left(E^{bt}\left(V_2\right)/k_B T\right). \tag{1.27}$$

La proportion de mono-lacunes dépend alors de la quantité totale de lacunes, ce qui traduit l'existence de phénomènes non-linéaires en $[V]_{|tot}$, et donc l'inapplicabilité des procédures de renormalisation du temps pour déduire les concentrations d'amas à partir de mesures dans un système sursaturé en lacunes.

Pour la suite de l'étude, nous privilégierons donc l'utilisation des LTE. Les simulations MC seront tout de même utilisées pour vérifier l'exactitude des LTE dans certains cas particuliers (*cf.* § 1.4.1.2).

## 1.4.1 Calcul des distributions d'équilibre d'amas en LTE

### 1.4.1.1 LTE pour le système Fe-$V$-$X$

Pour effectuer un LTE, il est nécessaire de choisir un état de référence autour duquel on effectue le développement limité de l'énergie libre du système. Étant donné que nous nous intéressons aux solutions solides diluées, il est naturel de prendre comme état de référence la matrice de fer parfaite, *i.e.* sans impuretés et sans lacunes. Les niveaux d'excitation correspondent alors à l'insertion en site interstitiel octaédrique d'un ou plusieurs solutés, et au remplacement d'un ou plusieurs atomes de fer par des lacunes. La Fig. 1.15 schématise les premiers niveaux d'excitation que nous considérons, dont la hiérarchie (comparaison des quantités $\zeta_i$ de l'Eq. 1.20) est principalement déterminée par les potentiels chimiques des espèces ($\mu_X$ [8] et $\mu_V - \mu_{Fe}$) qui sont ajoutées au système de référence. En d'autres termes, la hiérarchie des niveaux d'excitation (importance des configurations) suit grossièrement la somme $(n+m)$ du nombre $n$ de lacunes et du nombres $m$ de solutés qui sont inclus dans chaque niveau d'excitation.

8. Le potentiel chimique d'ajout d'un soluté est noté $\mu_X$ par commodité, mais il correspond en réalité à la différence entre le potentiel chimique du soluté et le potentiel chimique associé à un site interstitiel octaédrique vide. En effet, l'ajout d'un soluté au système s'accompagne nécessairement de la suppression d'une lacune interstitielle.

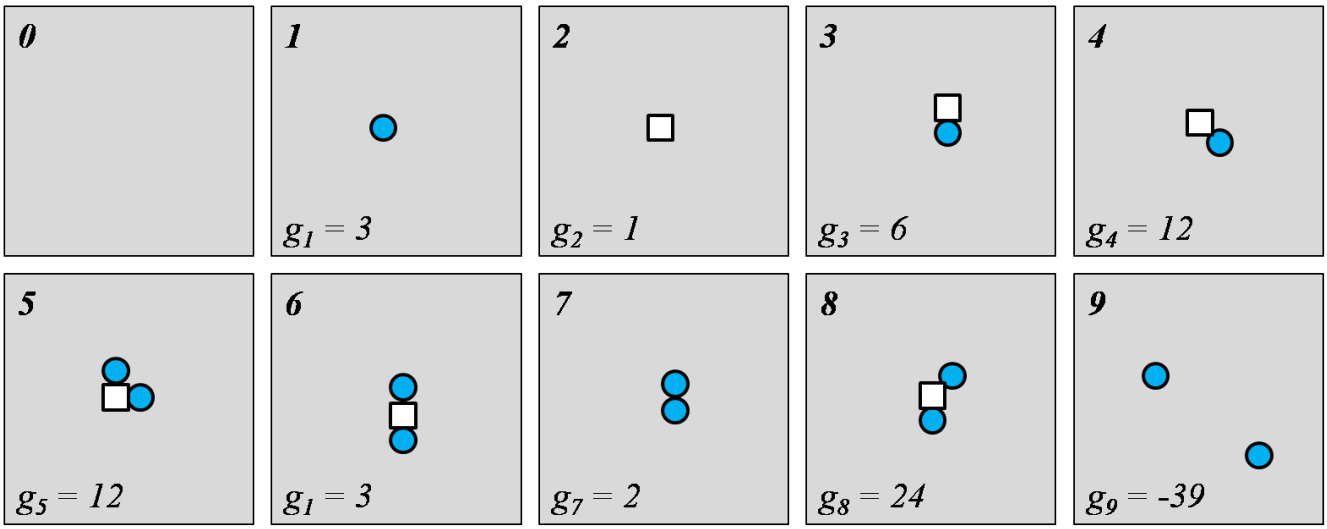



FIGURE 1.15 – Exemples de niveaux d'excitations à intégrer dans le LTE pour le système Fe-$V$-$X$. La configuration 0 représente l'état de référence ; les états 1 et 2 correspondent à l'introduction d'un soluté et d'une lacune, respectivement. Les états 3 et 4 s'identifient avec une paire $VX$ dans deux configurations différentes. L'état 9 correspond lui à un contre-terme, c'est-à-dire à un amas déconnecté (*cf.* § 1.3.3.2). Les coefficients $g_i$ correspondent à la multiplicité géométrique de chaque état excité.

Les schémas de la Fig. 1.15 montrent que chaque niveau d'excitation peut être interprété comme un amas particulier $V_nX_m$, et les probabilités correspondantes $P_i$ (Eq. 1.23) comme la concentration de ces amas. Les potentiels chimiques $\mu_X$ et $\mu_V - \mu_{Fe}$ sont toujours définis à une constante près. Pour des raisons pratiques, nous choisissons ces constantes de manière à ce que $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0$, où les configurations 1 et 2 sont les deux premières de la Fig. 1.15, respectivement l'insertion d'un soluté isolé dans la matrice, et le remplacement d'un atome de Fer par une lacune. Soit $i$ un niveau d'excitation correspondant à une configuration particulière d'un amas $V_nX_m$, on peut écrire les énergies totales des systèmes :

$$\begin{aligned} E\left[(N_{Fe}-n)\,\mathrm{Fe}+V_nX_m\right] &= E_0+(N_{Fe}-n)\,\mu_{Fe}+\Delta E_i+n\mu_V+m\mu_X \\ E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}\right] &= E_0+N_{Fe}\mu_{Fe} \\ E\left[(N_{Fe}-1)\,\mathrm{Fe}+1V\right] &= E_0+(N_{Fe}-1)\,\mu_{Fe}+\mu_V \\ E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}+1X\right] &= E_0+N_{Fe}\mu_{Fe}+\mu_X\,. \end{aligned} \tag{1.28}$$

En remplaçant, $\mu_V$, $\mu_X$ et $(E_0+N_{Fe}\mu_{Fe})$ dans la première ligne de l'Eq. 1.28, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta E_i = {} & E\left[(N_{Fe}-n)\,\mathrm{Fe}+V_nX_m\right]+(n+m-1)\,E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}\right] \\ & -nE\left[(N_{Fe}-1)\,\mathrm{Fe}+1V\right]-mE\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}+1X\right]. \end{aligned} \tag{1.29}$$

D'après la définition de l'Eq. 1.8 :

$$\Delta E_i = -E^{bt}\left(V_nX_m\right). \tag{1.30}$$

Nous écrivons alors les deux équations qui, dans la méthode LTE, lient les concentrations à la fonction de partition du système Fe-$V$-$X$ (*cf.* Eq. 1.22) :

$$[V] = \sum_i n_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i \mu_{VFe} + m_i \mu_X}{k_B T}\right)$$
$$[X] = \sum_i m_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i \mu_{VFe} + m_i \mu_X}{k_B T}\right), \tag{1.31}$$

où la configuration $i$ du système contient $n_i$ lacunes et $m_i$ solutés ; $E_i^{bt}$ est l'énergie de liaison d'un amas $V_{n_i}X_{m_i}$ dans la configuration $i$ ; $\mu_{VFe} = \mu_V - \mu_{Fe}$ ; $[V]$ et $[X]$ sont les concentrations nominales respectivement en lacunes et en solutés. Il y a 4 inconnues dans ce système : $[V]$, $[X]$, $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$. Deux d'entre elles sont fixées par l'ensemble thermodynamique dans lequel on travaille : canonique *(i.e.* les concentrations nominales sont fixées) ou semi-grand-canonique (*i.e.* les différences de potentiels chimiques $\mu_X$ et $\mu_{VFe}$ sont fixées). Les deux autres inconnues sont obtenues en résolvant le système de l'Eq. 1.31. Notons que l'on peut travailler dans l'ensemble canonique vis-à-vis d'une espèce et dans l'ensemble semi-grand-canonique vis-à-vis de l'autre espèce, en fonction des conditions expérimentales que l'on souhaite reproduire. Si $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$ sont fixés, l'application directe de l'Eq. 1.31 donne les concentrations nominales de chaque espèce. Si $\mu_{VFe}$ et $[X]$ (respectivement $\mu_X$ et $[V]$) sont fixés, l'Eq. 1.31 se réduit à la résolution d'un polynôme d'ordre $n^*$, où $n^*$ est le nombre maximal de solutés (respectivement lacunes) compris dans les niveaux d'excitation considérés. Enfin, si $[V]$ et $[X]$ sont fixées, il faut résoudre un système de deux équations polynomiales couplées.

#### 1.4.1.2 Comparaison des distributions d'équilibre d'amas obtenues par simulation MC atomique et par LTE

Ce paragraphe a pour but de montrer que l'Eq. 1.31 donne des résultats équivalents à ceux d'une simulation MC atomique. Nous avons expliqué qu'il était généralement difficile de traiter les systèmes Fe-$V$-$X$ par simulation MC. Pour effectuer la comparaison entre LTE et MC, nous nous plaçons dans le cas où lacunes et solutés sont traités dans l'ensemble canonique, avec une sursaturation importante de lacunes. La boîte de simulation est composée de 1023997 atomes de fer, 3 lacunes et 102 atomes de carbone, ce qui correspond aux concentrations (définies par rapport au nombre de sites substitutionnels $N_s$) : $[V] = 3.10^{-6}$ et $[C] = 1.10^{-5}$. La simulation est considérée comme convergée lorsque $10^4$ sauts par site ont été réalisés. L'algorithme utilisé est de type Metropolis (cf. §1.2.1.1). Le temps d'existence cumulé de chaque amas est mesuré au cours de la simulation. Les concentrations d'amas résultent donc d'une double moyenne, à la fois temporelle et spatiale.

Afin de reproduire les conditions de la simulations MC et les effets de taille finie qu'elle engendre, le LTE n'inclut pas les amas contenant plus de 3 lacunes. Le modèle d'interaction prédit une forte baisse de l'énergie de liaison au-delà de 3 atomes de C par lacune, et des liaisons C-C répulsives. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'inclure les amas contenant plus de 4 C par lacunes dans les sommes des Eqs. 1.31, car ces amas sont instables et donc négligeables. L'Eq. 1.31 est alors résolue en fixant les concentrations nominales $[V]$ et $[C]$. La concentration d'une configuration particulière $i$ d'un amas est simplement donnée par :

$$P_i = g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i \mu_{VFe} + m_i \mu_X}{k_B T}\right). \tag{1.32}$$

La Fig. 1.16 montre les distributions d'équilibre d'amas obtenues en LTE et en simulation MC pour ce système :

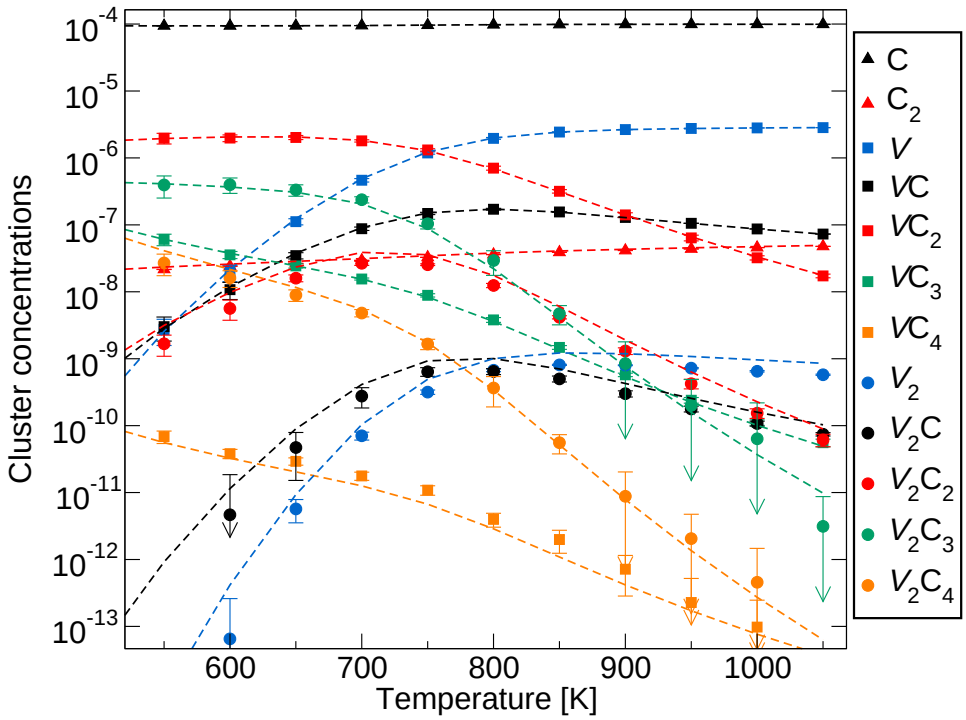



FIGURE 1.16 – Comparaison (en fonction de la température) des distributions d'équilibre d'amas obtenues en simulation MC atomique (symboles) et de celles calculées en LTE (lignes pointillées).

Ce graphique montre le très bon accord entre LTE et simulations MC, et ce pour de vastes intervalles de températures et de concentrations. De cette manière nous validons l'utilisation des LTE pour calculer les distributions d'équilibre d'amas dans les système Fe-$V$-$X$ dilués. Notons que les distributions d'équilibre d'amas nous renseignent sur les configurations susceptibles d'apparaître en fonction de paramètres extérieurs, notamment la température et les concentrations nominales d'espèces. Ce type d'information est nécessaire à la bonne interprétation d'expériences telles que la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) ou les recuits de résistivité (RR).

#### 1.4.1.3 Convergence en taille d'amas des LTE

Les simulations MC, comme les LTE introduisent obligatoirement des effets de taille finie, les premières à cause de limitations dans la taille de boîte, et les seconds car la somme sur les configurations doit en pratique être tronquée. Les méthodes que nous avons développé permettent d'inclure un grand nombre d'états excités dans le LTE. Au premier abord, on pourrait penser que plus le développement limité contient de termes et plus le résultat final sera précis. Malheureusement, la convergence du résultat n'est pas si simple à appréhender.

En quelques mots, le problème vient du fait qu'on effectue un développement limité de l'énergie libre autour d'un état de référence (dans notre cas le fer parfait). Ainsi, un LTE ne peut pas gérer un état biphasé, car il y aurait alors deux états de référence supposés infinis, la solution solide et la phase précipitée. D'après les développements de la théorie classique de la nucléation (voir *e.g.* la revue [52]), il existe une taille critique pour les amas au-delà de laquelle la croissance de l'amas est systématiquement exothermique, ce qui correspond au phénomène de précipitation. Ainsi, on peut raisonnablement penser

que tout amas plus gros que cette taille critique appartient à la phase précipitée, et ne devrait pas être pris en considération pour décrire la solution solide. Cette réflexion aboutit à la définition d'une taille maximale d'amas à inclure dans le LTE. Afin d'alléger le manuscrit, ce point technique est discuté en détail en annexe D.

### 1.4.2 Diagrammes de phases Fe-$X$ dans la région riche en Fe : rôle des lacunes

Nous souhaitons à présent mettre en avant un premier effet des interactions lacunes-solutés sur les propriétés thermodynamiques macroscopiques de la solution solide de fer-$\alpha$, et expliquer en quoi les lacunes d'équilibre du matériau participent à l'établissement de la limite de solubilité des solutés interstitiels. Nous nous plaçons donc dans l'ensemble semi-grand canonique pour les deux espèces ($V$ et $X$) : les lacunes se mettent à l'équilibre par création et élimination sur les puits de défauts ponctuels (dislocations, joints de grains, cavités, surfaces libres) et on suppose que la solution solide est en équilibre avec une autre phase qui contient le soluté $X$ (carbure, nitrure ou oxyde). Ces défauts de microstructure et autres phases ne sont pas modélisés explicitement, on supposera qu'ils n'ont pas d'autre conséquence que d'imposer un potentiel chimique, respectivement $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$. Pour fixer $\mu_X$, nous considérons que la phase en équilibre avec la solution solide est la première phase qui précipite lorsqu'on augmente la concentration de soluté $X$ à température fixée, soit $\mathrm{Fe_3C}$ pour $X =$C, $\mathrm{Fe_4N}$ pour $X =$N et $\mathrm{FeO}$ ou $\mathrm{Fe_3O_4}$ pour $X =$O (en fonction de la température). Physiquement, à potentiels chimiques fixés, la concentration d'un amas ne dépend plus que de l'énergie de liaison totale de cet amas (*cf.* Eq. 1.32). Si celle-ci est suffisamment importante, une quantité d'amas non-négligeable par rapport à la concentration nominale de soluté apparait dans la solution solide, par stabilisation mutuelle des lacunes et des solutés interstitiels. Cette section a pour but d'évaluer l'importance de ce phénomène. De plus le calcul des limites de solubilité présente un intérêt propre puisqu'il n'existe pas de données expérimentales à basse température (T < 500 K) pour C et N, et les limites de solubilité de l'oxygène sont si faibles que les mesures expérimentales ne sont pas fiables pour T < 1000 K.

#### 1.4.2.1 Diagrammes de phase en LTE

La capacité des LTE à calculer les diagrammes de phase a déjà été prouvée par le passé [169, 51]. La simulation MC serait encore une fois difficile à mettre en place, car il faudrait disposer d'un Hamiltonien sur réseau qui décrive à la fois la solution solide et la phase ordonnée. Par exemple, notre Hamiltonien ajusté sur les énergies d'amas dans la solution solide prédit des interactions C-C répulsives. Cet Hamiltonien empêchera la précipitation des carbures, et notamment de la cémentite $\mathrm{Fe_3C}$. Cela n'est pas surprenant : la cémentite n'étant pas décrite sur un réseau BCC, les atomes de carbone et de fer n'y interagissent pas de la même manière que dans la solution solide. Cette problématique sera rediscutée au Chap. 3.

Nous choisissons de décrire en détail l'énergie libre de la solution solide en utilisant le LTE avec le modèle d'interaction développé au § 1.3.1, et d'adopter une approche semi-phénoménologique combinant calculs DFT et mesures expérimentales pour estimer l'énergie libre de la phase précipitée, considérée comme parfaitement stœchiométrique. Le fait de ne pas prendre en compte les niveaux d'excitation de la phase précipitée est justifié par la réflexion suivante : le potentiel chimique d'équilibre du soluté est lié à l'énergie moyenne d'un soluté dans la solution solide et à l'énergie moyenne d'un soluté dans la phase précipitée. La concentration de solutés en solution solide étant très faible, l'énergie moyenne des solutés est facilement modifiée par une petite quantité de défauts (*e.g.* lacunes), tandis qu'une concentration

importante de défauts (de l'ordre de la concentration de solutés dans la phase précipitée) est nécessaire pour affecter l'énergie moyenne d'un soluté dans la phase précipitée de manière significative. Si une telle concentration de défauts existe dans la phase précipitée à l'équilibre thermique, c'est que l'état de base qui la décrit a probablement été mal choisi.

Soit $\mathcal{A}(\mathrm{Fe}_p X_q)$ le grand potentiel (énergie libre grand-canonique) par atome de fer de la phase ordonnée qui précipite :

$$\mathcal{A}(\mathrm{Fe}_p X_q) = \frac{\Delta\mathcal{F}(\mathrm{Fe}_p X_q)}{p} - \mu_{Fe} - \frac{q}{p}\mu_X. \tag{1.33}$$

Avec les références de potentiel chimiques choisies (*cf.* § 1.4.1.1), $\Delta\mathcal{F}(\mathrm{Fe}_p X_q)$ s'écrit ($\mathcal{F}[\alpha]$ est l'énergie libre totale d'une boîte de calcul contenant $\alpha$) :

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\mathcal{F}(\mathrm{Fe}_p X_q)}{p} &= \frac{\mathcal{F}[\mathrm{Fe}_p X_q]}{p} - \frac{\mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}]}{N_{\mathrm{Fe}}} - \frac{q}{p}\left(\mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}+X] - \mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}]\right) \\
&= -\frac{q}{p}\left(\mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}+X] - \mathcal{F}\left[\mathrm{Fe}_{p/q}X\right] - \mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}] + \frac{p}{q}\frac{\mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}]}{N_{\mathrm{Fe}}}\right) \\
&= -\frac{q}{p}\left(\mathcal{F}[N_{\mathrm{Fe}}\mathrm{Fe}+X] - \mathcal{F}\left[\mathrm{Fe}_{p/q}X\right] - \mathcal{F}\left[\left(N_{\mathrm{Fe}} - \frac{p}{q}\right)\mathrm{Fe}\right]\right) \\
&= -\frac{q}{p}\mathcal{F}^f(X)_{|\mathrm{Fe}/\mathrm{Fe}_p X_q}.
\end{aligned} \tag{1.34}$$

$\mathcal{F}^f(X)_{|\mathrm{Fe}/\mathrm{Fe}_p X_q}$(abrégée en $\mathcal{F}^f(X)$ pour la suite, sauf s'il y a ambiguïté) est par définition l'énergie libre de formation d'un soluté dans la ferrite en prenant comme référence pour les solutés la phase ordonnée $\mathrm{Fe}_p X_q$. A l'équilibre thermique, il y a égalité entre les énergies libre grand-canonique de chaque phase en présence :

$$-\frac{q}{p}\mathcal{F}^f(X) - \mu_{Fe} - \frac{q}{p}\mu_X = -\mu_{Fe} - k_B T \sum_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i\mu_{VFe} + m_i\mu_X}{k_B T}\right). \tag{1.35}$$

En réorganisant les termes :

$$\frac{q}{p}\left(\frac{\mu_X + \mathcal{F}^f(X)}{k_B T}\right) = \sum_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i\mu_{VFe} + m_i\mu_X}{k_B T}\right). \tag{1.36}$$

La quantité $\mathcal{F}^f(X)$ doit être connue : c'est elle qui fixe la différence d'énergie entre un atome de soluté appartenant à la phase $\mathrm{Fe}_p X_q$ et un atome de soluté isolé dans la ferrite, et donc la limite de solubilité dans la solution solide.

#### 1.4.2.2 Calcul des potentiels chimiques d'équilibre

Le calcul du diagramme de phase peut être réalisé dans deux conditions :

- les lacunes sont à l'équilibre thermique et la différence de potentiel chimique $\mu_{VFe}$ est fixée par cette condition. La résolution de l'Eq. 1.36 permet alors d'obtenir le potentiel chimique de soluté $\mu_X$ correspondant à l'équilibre entre les deux phases. Les distributions d'équilibre d'amas en solution solide sont alors données par l'Eq. 1.32.

– la concentration de lacune est fixée, ce qui peut représenter, au moins localement [9], une solution solide sous irradiation, une fois que le profil de concentration de lacunes entre la zone irradiée et les puits de défauts est stationnaire. Il faut alors résoudre le système composé de l'Eq. 1.36 et de la première ligne de l'Eq. 1.31.

Dans les deux cas, la résolution se fait numériquement. Le second cas sera traité au Chap. 3, mais pour l'heure, les lacunes seront toujours considérées comme étant à l'équilibre thermique.

Si les lacunes sont à l'équilibre, la concentration de lacunes isolées dans la ferrite est donnée par l'énergie libre de formation de la lacune, notée $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$ (la notation change de l'Eq. 1.7 pour souligner que cette énergie est fonction de la température, $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe} = E^f(V)_{|Fe} - TS^f(V)_{|Fe}$). D'après l'Eq. 1.32, il vient :

$$[V] = \exp\left(\frac{\mu_{VFe}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{-\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}}{k_B T}\right), \tag{1.37}$$

d'où $\mu_{VFe} = -\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$ lorsque l'on considère que les lacunes sont à tout instant en équilibre thermique avec les sources et puits de défauts ponctuels du matériau. La mesure de l'énergie de formation des lacunes dans le fer a été le sujet de nombreuses études expérimentales [263, 164, 206, 64, 102, 269, 268], rendues difficiles par la transition magnétique du fer à la température de Curie ($T_C = 1043$ K), par la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ ($T_{\alpha\rightarrow\gamma} = 1185$ K), et surtout par la contamination des échantillons. A $T = 0$ K, les calculs DFT réalisés avec différents implémentations DFT indiquent [71, 278, 195, 157, 20, 69, 219] : 2.02 eV$\leq E^f(V)_{|Fe} \leq$2.20 eV. Nous souhaitons prendre en compte l'effet de la transition ferromagnétique $\rightarrow$ paramagnétique de la ferrite. Pour cela, nous nous appuyons sur les travaux de Ding *et al.* [69, 134, 256]. Ils montrent qu'un modèle semi-empirique liant l'énergie de formation de lacunes à la magnétisation réduite du fer permet de reproduire le coefficient d'auto-diffusion du fer, coefficient qui est proportionnel à la concentration de mono-lacunes dans le matériau. Ce modèle semble donc reproduire correctement l'évolution en température de $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$. L'énergie libre de formation de lacunes dans le fer pur s'écrit alors :

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^f(V)_{|Fe} = E_P^f + \left(E_F^f - E_P^f\right) M(T)^2 \\ - T\left[S_P^f + \left(S_F^f - S_P^f\right) M(T)^2\right],\end{aligned} \tag{1.38}$$

avec $M(T)$ la magnétisation réduite du fer ; $E^f$ et $S^f$ l'énergie et l'entropie de formation de lacune dans le fer pur, où les indices "$F$" et "$P$" précisent l'état magnétique du matériau. $M(T)$ a été obtenue avec une approximation de champ moyen de point (*cf.* annexe E), dont les résultats sont proches des mesures expérimentales [57]. D'après les calculs DFT, $E_F^f = 2.13$ eV [20] et $E_P^f = 1.98$ eV [69]. Pour les entropies de formation de lacune, nous avons choisi les valeurs issues de calculs de dynamique de spins sur réseau, $S_F^f \simeq 5k_B$ et $S_P^f \simeq 4k_B$ [324, 323], dont l'ordre de grandeur est en accord avec l'entropie de vibration calculée en DFT par Lucas et Schäublin [195], $S_F^f = 4.1k_B$. La Fig. 1.17 montre les différentes contributions au calcul de l'énergie libre de formation de lacunes dans le fer pur, $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$. C. Barouh a réalisé des calculs DFT sous contrainte qui montrent que l'expansion thermique de la matrice de fer diminue $E_F^f$ de 0.02 eV à $T = 1000$ K [17], ce qui est inférieur à la barre d'erreur généralement admise pour les calculs d'énergie de liaison en DFT. Ce phénomène sera donc négligé dans notre étude.

9. En régime stationnaire, il y a des flux de défauts ponctuels qui créent une distribution non uniforme de soluté dans la solution solide. Cependant, dans un volume local donné, les distributions de défauts et d'amas sont homogènes et stationnaires.

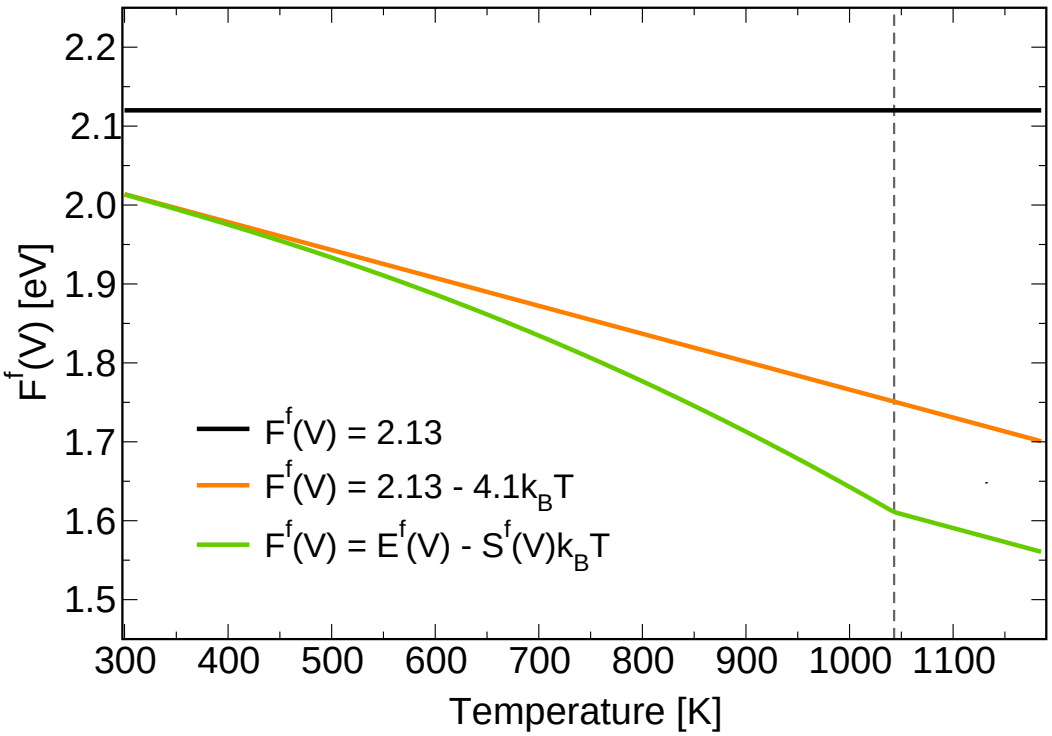



FIGURE 1.17 – Différentes contributions à l'énergie libre de formation de lacunes dans le fer pur, $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$. La courbe noire correspond à la valeur issue des calculs DFT à T=0K. La courbe orange y ajoute l'entropie de vibration. La courbe verte représente la valeur finalement utilisée, calculée d'après l'Eq. 1.38, qui intègre également l'effet de la transition magnétique du fer.

Il ne reste plus qu'une inconnue à déterminer pour pouvoir résoudre l'Eq. 1.36 : l'énergie de formation des solutés $\mathcal{F}^f(X)$. Cette quantité peut être calculée avec la DFT à T = 0 K. Sa variation avec la température est plus compliquée à obtenir, mais la littérature fournit les données nécessaires dans le cas du carbone [115, 66, 168]. Afin d'avoir un traitement identique pour les 3 systèmes Fe-$V$-$X$, nous adoptons une approche semi-phénoménologique, qui postule la décomposition suivante : $\mathcal{F}^f(X) = E^f(X) - TS^f(X)$, avec $E^f(X)$ et $S^f(X)$ qui sont des constantes indépendantes de la température. $E^f(X)$ correspond alors (en théorie) à la valeur calculée en DFT à T = 0 K. $S^f(X)$ sera ajustée sur une limite de solubilité expérimentale $[X]_{|sol}$ bien établie. Pour cela, le système d'Eq. 1.31 est résolu pour le système Fe-$V$-$X$ en imposant la concentration totale de soluté égale à la limite de solubilité expérimentale à une température donnée (le potentiel chimique des lacunes est quant à lui fixé à sa valeur d'équilibre). Ce calcul donne accès au potentiel chimique $\mu_X$ correspondant à l'équilibre entre la phase $\mathrm{Fe}_p X_q$ et la solution solide. En réinsérant ce potentiel chimique dans l'Eq. 1.36, on obtient la valeur de $S^f(X)$, supposée indépendante de la température :

$$S^f(X) = \frac{\mu_X + E^f(X)}{T} - k_B \frac{p}{q} \sum_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt} + n_i \mu_{VFe} + m_i \mu_X}{k_B T}\right). \tag{1.39}$$

Le Tableau 1.5 résume les paramètres ayant servi à réaliser cette procédure d'ajustement, ainsi que les valeurs qui en découlent.

| | C | N | O |
|---|---|---|---|
| $E^f(X)$ à $T=0$ K (DFT) - $[eV]$ | 0.17 (*0.57) | 0.17 (*0.32) | 1.28 |
| $[X]_{\|sol}$ expérimentale à $T_{\|fit}$ - [appm] | 933 | 4000 | 13 |
| $T_{\|fit}$ - $[K]$ | 1000 | 865 | 1154 |
| Phase $\mathrm{Fe}_pX_q$ | $\mathrm{Fe_3C}$ | $\mathrm{Fe_4N}$ | $\mathrm{Fe_{0.947}O}$ |
| Référence pour $[X]_{\|sol}$ à $T_{\|fit}$ | [48] | [326] | [284] |
| $\mu_X\left(T_{\|fit}\right)$ -$[eV]$ | -0.696645 | -0.495085 | -1.39554 |
| $S^f(X)$ - $[k_B]$ | -6.10 (*-1.47) | -4.37 (*-2.36) | -1.14 |
| Amas maximal inclus dans le LTE | $V_3C_7$ | $V_3N_7$ | $V_3O_5$ |

TABLE 1.5 – Quantités intervenant dans la procédure d'ajustement de l'énergie libre de formation de soluté $\mathcal{F}^f(X)$. $[X]_{|sol}$ correspond à la limite de solubilité du soluté $X$.

Le calcul des diagrammes de phase Fe-C et Fe-N montre que l'estimation de $E^f(X)$ en DFT ne permet pas d'avoir une bonne reproduction des données expérimentales (*cf.* § 1.4.2.3). La valeur absolue de l'énergie d'une boîte de calcul DFT n'a aucune signification physique, seules les différences d'énergie entre deux configurations du système en ont. Lorsque ces deux configurations sont proches du point de vue de leur structure électronique, le résultat est généralement fiable car les erreurs systématiques s'annulent. En revanche, lorsque les deux configurations sont très différentes, comme c'est le cas entre la solution solide et une structure ordonnée $\mathrm{Fe}_pX_q$, il n'y a plus d'annulation des erreurs systématiques. Ainsi, les résultats obtenus sont moins fiables. Pour les systèmes Fe-C et Fe-N, nous avons donc profité des mesures expérimentales de limites de solubilité pour ajuster la valeur de $E^f(X)$, à titre de comparaison. La valeur obtenue, ainsi que l'entropie de formation de soluté correspondante, sont repérées par une étoile dans le Tableau 1.5.

La limite de solubilité de l'oxygène dans le fer ferromagnétique n'est pas bien établie expérimentalement, car elle est inférieure ou égale au seuil de détection des appareils utilisés. Les mesures effectuées à différentes températures donnent par exemple des résultats similaires alors que la limite de solubilité devrait augmenter avec la température [273]. C'est pourquoi nous avons choisi d'ajuster l'entropie de formation de soluté sur une limite de solubilité à plus haute température (T=1185 K), où la mesure semble plus fiable [273, 284].

Le diagramme de phase de l'alliage Fe-O montre que le premier oxyde en équilibre avec la solution solide de ferrite change avec la température [327, 282]. Pour T<843 K, il s'agit de la magnétite ($\mathrm{Fe_3O_4}$) et pour T>843 K, il s'agit de la wüstite, ($\mathrm{FeO}$, dont la stœchiométrie varie avec la température et que nous prendrons égale à $\mathrm{Fe_{0.947}O}$ [282]). Pour les basses températures, il faut donc réitérer la procédure ci-dessus, mais en considérant l'équilibre ferrite/magnétite. Le problème est que nous ne disposons ni des données DFT, ni des mesures expérimentales de limites de solubilité pour cette phase. Nous adoptons donc un point de vue phénoménologique pour déduire $\mathcal{F}^f(\mathrm{O})_{|\mathrm{Fe/Fe_3O_4}}$ à partir de $\mathcal{F}^f(\mathrm{O})_{|\mathrm{Fe/Fe_{0.947}O}}$. D'après [282], l'enthalpie libre par atome d'oxygène $\Delta G$ des deux oxydes est connue en fonction de la température, avec pour références les corps purs Fe-$\alpha$ et $O_2$ gazeux à T=298 K et P=1 bar. Ces deux enthalpies libres sont définies à une constante près ($\sigma$) car l'une est relative à 0.75 atomes de Fe, tandis

que l'autre est relative à 0.947 atomes de Fe. En effet, la quantité $\Delta G\left(\mathrm{Fe}_p\mathrm{O}_q\right)$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta G\left(\mathrm{Fe}_p\mathrm{O}_q\right) &= \frac{G\left(\mathrm{Fe}_p\mathrm{O}_q\right) - pG\left(\mathrm{Fe}_{|Ref}\right) - qG\left(\mathrm{O}_{|Ref}\right)}{q} \\ &= G\left(\mathrm{Fe}_{p/q}\mathrm{O}\right) - \frac{p}{q}G\left(\mathrm{Fe}_{|Ref}\right) - G\left(\mathrm{O}_{|Ref}\right). \end{aligned} \tag{1.40}$$

Ainsi, lorsqu'on calcule la différence d'enthalpie libre par atome d'oxygène entre les deux oxydes, le terme lié à la référence des atomes de fer ne s'annule pas puisque les deux oxydes n'ont pas la même stœchiométrie :

$$G\left(\mathrm{Fe}_{0.947}\mathrm{O}\right) - G\left(\mathrm{Fe}_{0.75}\mathrm{O}\right) = \Delta G\left(\mathrm{Fe}_{0.947}\mathrm{O}\right) - \Delta G\left(\mathrm{Fe}_{0.75}\mathrm{O}\right) + (0.947 - 0.75)\, G\left(\mathrm{Fe}_{|Ref}\right). \tag{1.41}$$

La présence de ce terme $0.197 \times G\left(\mathrm{Fe}_{|Ref}\right)$ nous empêche de calculer la différence d'énergie de formation de soluté à partir des valeurs tabulées d'enthalpie libre des deux oxydes. En revanche, on sait qu'à $T$ = 843 K les deux oxydes ont la même enthalpie libre, ce qui nous permet de déduire la constante $\sigma = 0.066913$ eV. Ainsi on peut écrire la relation (en eV) :

$$\mathcal{F}^f\left(\mathrm{O}\right)_{|\mathrm{Fe}/\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4} = \mathcal{F}^f\left(\mathrm{O}\right)_{|\mathrm{Fe}/\mathrm{Fe}_{0.947}\mathrm{O}} + 1.769 \times 10^{-8}T^2 - 2.829 \times 10^{-4}T + 0.22813.$$

Comme cela est discuté dans l'annexe D, le LTE doit être tronqué à une certaine taille d'amas, afin de ne pas inclure dans la solution solide des configurations du système qui sont les germes d'une autre phase. Le critère d'appartenance à la solution solide ou à une autre phase est fixé par le maximum d'énergie libre effective d'amas $\mathcal{F}^*\left(V_nX_m\right)$, définie comme :

$$\mathcal{F}^*\left(V_nX_m\right) = -k_BT\ln\left(\left[V_nX_m\right]\right). \tag{1.42}$$

Ainsi, à chaque fois qu'un LTE est réalisé, nous regardons si la fonction $(n,m) \mapsto \mathcal{F}^*\left(V_nX_m\right)$ présente un (ou plusieurs) maximum. Si c'est le cas, il faut retirer certains états excités du LTE. Sinon, d'autres états excités peuvent être ajoutés au LTE. En appliquant cette procédure de manière itérative, on s'assure que tous les états excités appartenant à la solution solide, pour des conditions de température et de concentration données, sont inclus dans le LTE, tandis que que les états excités qui appartiennent à une autre phase sont exclus du LTE. En pratique, on peut également réduire le nombre d'états excités inclus dans le LTE pour des raisons numériques : les plus gros amas de la solution solide sont en général présents en concentrations extrêmement faibles, si bien que le fait de les négliger n'affecte pas les potentiels chimiques de chaque espèce. L'ordre des équations polynomiales à résoudre (*cf.* Eq. 1.31) étant fonction de la taille d'amas maximale incluse dans le développement, la résolution numérique des équations est d'autant facilitée que cette taille maximale est faible. En prenant en compte ces différents aspects, l'amas maximum choisi pour chaque système est précisé dans le Tableau 1.5 .

#### 1.4.2.3 Effet des lacunes thermiques sur les limites de solubilité des solutés C, N et O dans $\alpha$-Fe

La Fig. 1.18 présente la limite de solubilité du carbone dans la solution solide de fer-$\alpha$, issue des mesures expérimentales et calculée en LTE avec diverses paramétrisations, précisées dans la légende.

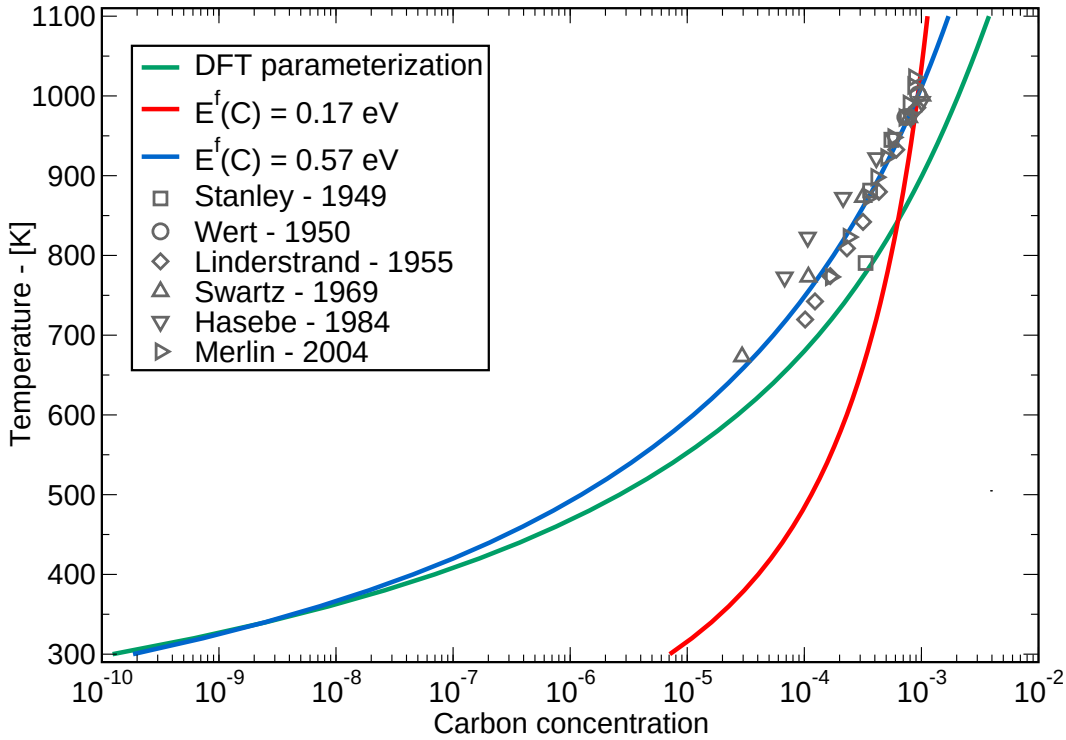



FIGURE 1.18 – Partie riche en fer du diagramme de phase Fe-C. Les symboles montrent les limites de solubilité expérimentales [48, 186, 119, 113, 216] et les lignes représentent les limites de solubilité issues du LTE pour trois paramétrisations : $\mathcal{F}^f(\mathrm{C})$ est entièrement issue de calculs DFT (courbe verte, d'après les données [66, 168]) ; $E^f(\mathrm{C})$ est calculée en DFT, et $S^f(\mathrm{C})$ est ajustée sur la limite de solubilité expérimentale à T = 1000 K (courbe rouge) ; $\mathcal{F}^f(\mathrm{C})$ est entièrement ajustée sur les mesures expérimentales (courbe bleue).

La paramétrisation entièrement issue de la DFT (courbe verte) combine les résultats de Klymko et Sluiter [168] qui donnent la variation avec la température de l'énergie de formation du carbone dans la ferrite, en prenant le carbone diamant comme référence, et ceux de Dick *et al.* [66] qui calculent la variation avec la température de l'énergie de formation de la cémentite avec pour références la ferrite et le carbone diamant. L'énergie libre de formation du carbone ainsi obtenue est modélisée par un polynôme d'ordre 3 en température qui donne $0.60$ eV$< \mathcal{F}^f(\mathrm{C}) < 0.63$ eV (pour 300 K $< T <$ 1000 K, et la variation est non monotone avec la température) :

$$\mathcal{F}^f(\mathrm{C}) = -2.3482 \times 10^{-10}\, T^3 + 6.2702 \times 10^{-7}\, T^2 - 4.74 \times 10^{-4}\, T + 0.71\ \mathrm{eV}. \tag{1.43}$$

Cette expression semble surestimer la limite de solubilité du carbone dans le fer-$\alpha$, surtout à haute température. L'écart avec les valeurs expérimentales à T=1000 K est d'environ un facteur 3, ce qui est tout de même intéressant étant donné qu'il n'y pas de paramètre ajusté. Les calculs DFT sont donc susceptibles de fournir une bonne évaluation de l'évolution en température des énergies de formation des solutés. Notons cependant qu'il peut y avoir une grande variation de l'énergie de formation des solutés calculées en DFT à $T$ = 0 K, par exemple dans le cas du carbone : 0.18 eV$\leq \mathcal{F}^f(\mathrm{C})_{|T=0K} \leq 0.81$ eV [17, 260, 66, 168].

La deuxième paramétrisation (courbe rouge) utilise l'énergie $E^f(X) = 0.17$ eV obtenue par DFT à T

= 0 K [17]. L'entropie $S^f(X)$ est alors ajustée sur une valeur expérimentale, suivant la procédure établie au § 1.4.2.2. Les limites de solubilité sont alors clairement surestimées, car $E^f(X)$ est trop faible.

Cela nous a amené à réaliser une troisième paramétrisation, où $E^f(X)$ et $S^f(X)$ sont toutes les deux ajustées sur les données expérimentales (courbe bleue). Cet exemple permet de montrer que pour le carbone, d'une part l'approximation $\mathcal{F}^f(X) = E^f(X) - TS^f(X)$ avec $E^f(X)$ et $S^f(X)$ constants est valable, et d'autre part la paramétrisation 1 semble correcte à basse température.

Les deux prochains diagrammes de phase (Fe-N et Fe-O) ont été calculés avec la paramétrisation 2. Cet exemple du carbone, système pour lequel on disposait de plus de données issues de la littérature, avait simplement pour but de mettre en avant les forces et les limites de cette paramétrisation. On retrouve d'ailleurs dans le cas de l'azote, que les limites de solubilité sont surestimées car $E^f(\mathrm{N})$ est trop faible (*cf.* Fig. 1.19).

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer si les lacunes d'équilibre du matériau jouent un rôle dans l'établissement des limites de solubilité. Pour répondre à cette question, le calcul de la limite de solubilité a été effectué de deux façons. La première, intitulée "Without $V$" et représentée en bleu sur les Figs. 1.19 et 1.20, consiste à ne pas prendre en compte les amas lacunes-solutés dans le LTE. Dans l'Eq. 1.39 qui permet de calculer $S^f(X)$, la somme sur les configurations $i$ se réduit donc à des niveaux d'excitations qui ne contiennent que des amas de solutés. Si de plus, comme c'est le cas pour le carbone et l'azote, les solutés ont une énergie de liaison répulsive entre eux, cette équation est réduite à :

$$S^f(X) = \frac{\mu_X + E^f(X)}{T} + 3k_B \frac{p}{q} \exp\left(\frac{\mu_X}{k_B T}\right). \tag{1.44}$$

Ensuite, il faut calculer le potentiel chimique d'équilibre (*i.e.* résoudre l'Eq. 1.36), et dans ce cas encore, la somme sur $i$ ne tient pas compte des amas lacunes-solutés. La deuxième façon de calculer les limites de solubilité, intitulée "With $V$" et représentée en noir dans les Figs. 1.19 et 1.20, consiste à prendre en compte les amas $V_n X_m$, à la fois pour l'ajustement de l'entropie $S^f(X)$ (Eq. 1.39) et pour l'obtention du potentiel chimique d'équilibre (Eq. 1.36). Si les deux procédures donnent le même résultat, on peut conclure que les lacunes d'équilibre jouent un rôle négligeable dans l'établissement des limites de solubilité de solutés. C'est d'ailleurs le cas pour le carbone (non représenté) et pour l'azote (*cf.* Fig. 1.19). On peut encore vérifier cette conclusion en calculant la proportion de solutés qui sont sous forme de monomères, *i.e.* isolés dans la solution solide. Dans le calcul "Without $V$", 100% des solutés N sont des monomères, ce qui est une évidence. Dans le calcul "With $V$", entre 96% et 100% des solutés N sont des monomères, en fonction de la température (*cf.* insert de la Fig. 1.19). L'influence des lacunes d'équilibre sur la population d'azote en solution solide est donc négligeable, ce qui explique qu'elles ne modifient pas le potentiel chimique d'équilibre $\mu_N$ (par rapport à un matériau idéal et sans lacunes) et donc n'affectent pas les limites de solubilité.

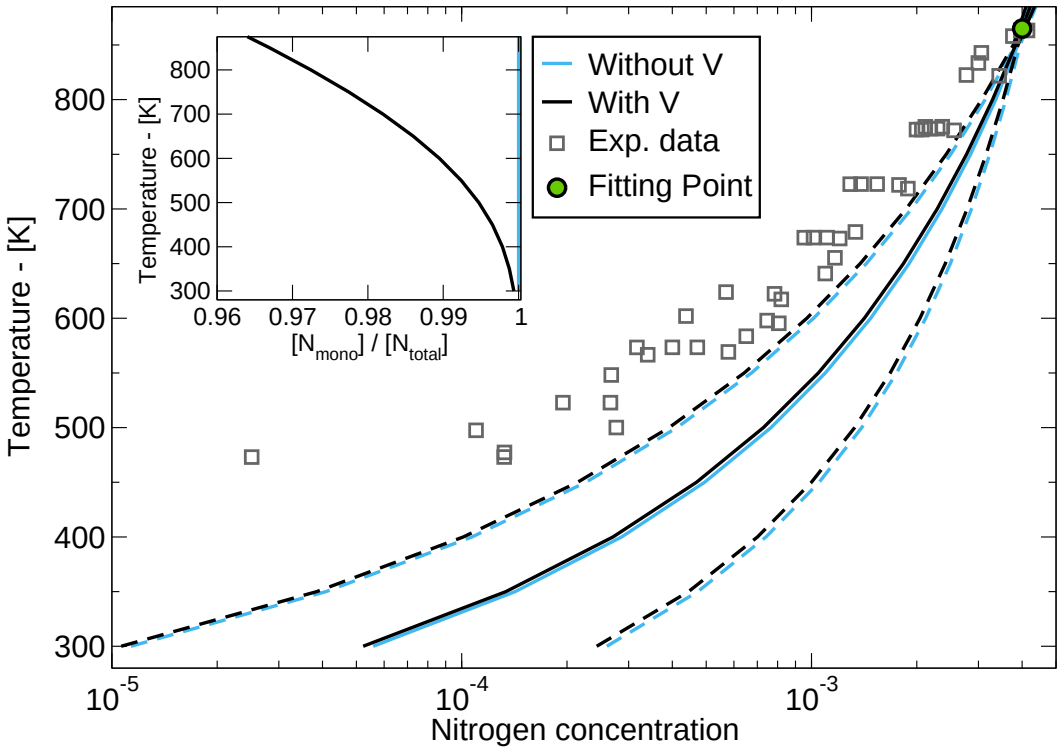



FIGURE 1.19 – Partie riche en fer du diagramme de phase Fe-N. Les symboles montrent une compilation de mesures expérimentales [326]. L'ajustement de $S^f(\mathrm{N})$ et le calcul de $[\mathrm{N}]_{|sol}$ sont réalisés de deux façons : soit en prenant en compte les lacunes (courbes noires), soit en les négligeant (courbes bleues). Les traits pointillés représentent les limites de solubilité minimales et maximales issues de l'étude de sensibilité, et les lignes pleines correspondent à la limite de solubilité moyenne (*cf.* texte). L'insert montre la proportion de monomères dans la population des solutés N.

Le calcul de diagrammes de phases en LTE à partir des données *ab initio* et/ou expérimentales est lié à de nombreuses incertitudes de paramétrisation : $E^f(X)$, valeur expérimentale $[X]_{|sol}$ qui permet d'ajuster $S^f(X)$, $E^{bt}(V_nX_m)$, $\mu_{V\mathrm{Fe}}$, et les évolutions avec la température et la mise en ordre magnétique de ces quantités. Il convient donc de réaliser une étude de sensibilité où ces différents paramètres sont modifiés pour vérifier la robustesse des conclusions physiques. Le diagramme de phase a été calculé 1000 fois, avec pour chaque calcul un jeu de paramètres tiré au hasard dans les intervalles indiqués dans le Tableau 1.6. De ces calculs, on tire un diagramme de phase moyen (lignes pleines sur les Figs. 1.19 et 1.20), ainsi que les limites de solubilité hautes et basses (lignes pointillées sur les Figs. 1.19 et 1.20). L'étude de sensibilité confirme que les lacunes d'équilibre ne stabilisent pas suffisamment l'azote en solution solide pour modifier ses limites de solubilité par rapport à un fer idéal sans lacunes.

| Quantité physique | $E^f(X)$ | $S^f_F(V)$ | $E^{bt}(V_nX_m)$ | $[O]_{\|sol,T=1185\mathrm{K}}$ |
|---|---|---|---|---|
| Intervalle de variation | 60% - 140% | 0 - 4.1$k_B$ | 90% - 110% | 1% - 200% |

TABLE 1.6 – Étude de sensibilité aux paramètres d'entrée du calcul des diagrammes de phase en LTE : intervalles de variation de ce ces paramètres. Les valeurs en % sont relatives à la valeur du paramètre obtenue avec la procédure décrite précédemment.

Pour le système Fe-O, la littérature ne contient pas de mesures expérimentales fiables des limites de solubilité dans le fer ferromagnétique (*cf.* § 1.1), car $[\mathrm{O}]_{|sol}$ est inférieure au seuil de détection des appareils de mesure (ce seuil est typiquement de l'ordre de 1 appm) pour des températures inférieures à 1000 K. Dans ce cas, le calcul analytique de $[\mathrm{O}]_{|sol}$ prend alors tout son sens, car cette donnée inaccessible expérimentalement est d'une importance capitale pour traiter correctement, entre autres, les phénomènes d'oxydation. Avec les données dont nous disposons, seule la paramétrisation 2 est applicable, *i.e.* $E^f(\mathrm{O})$ est calculée en DFT, et $S^f(\mathrm{O})$ est ajustée sur la mesure de $[\mathrm{O}]_{|sol} = 13$ appm à T=1154 K qui semble plus digne de confiance que les valeurs à plus basse température [273, 284]. $E^f(\mathrm{O})$ a aussi été calculée en DFT avec le code VASP par Jiang *et al.* [147]. Avec comme référence la wüstite FeO, ces auteurs obtiennent $E^f(\mathrm{O}) = 1.41$ eV, une valeur proche du résultat obtenu par C. Barouh [20, 18] avec la même référence : $E^f(\mathrm{O}) = 1.28$ eV. Par souci d'homogénéité de la paramétrisation avec les systèmes précédents, nous retiendrons cette dernière valeur. Le calcul de $[\mathrm{O}]_{|sol}$ a été réalisée en utilisant la procédure "With $V$" (qui inclut la contribution des lacunes, courbe noire de la Fig. 1.20) et "Without $V$" (qui néglige la contribution des lacunes, courbe bleue de la Fig. 1.20).

Les lacunes ne semblent pas affecter le diagramme de phase moyen issu de l'étude de sensibilité (courbes en traits pleins), mais la limite de solubilité "maximale" dépend quant à elle de la prise en compte ou non des lacunes, ce qui fait penser que les lacunes pourraient tout de même jouer un rôle. Pour s'en convaincre, il faut regarder l'insert de la Fig. 1.20, qui représente la proportion d'atomes O sous forme de monomères, pour le diagramme de phase moyen. On voit alors que même si la limite de solubilité correspondante ne semble pas être affectée par la présence des lacunes, la description de la solution solide est fondamentalement différente : en effet, entre 20% et 40% des atomes O appartiennent à des amas $V_n\mathrm{O}_m$. Cela signifie que dans le cas "Without $V$", les solutés sont stabilisés de manière effective dans la procédure d'ajustement de l'entropie de formation de l'oxygène, de manière à reproduire la limite de solubilité à $T$ = 1154 K. Lorsque les contributions des lacunes sont prises en compte, le potentiel chimique d'équilibre de l'oxygène est diminué (*i.e.* l'oxygène isolé est déstabilisé en solution solide) mais les solutés sont stabilisés par création d'amas $V_n\mathrm{O}_m$. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une troisième procédure d'ajustement ("Mixed", en orange sur la Fig. 1.20) : $S^f(\mathrm{O})$ est ajustée sans prendre en compte les lacunes, tandis que la limite de solubilité est calculée (Eq. 1.36) en prenant en compte les lacunes. Les limites de solubilité obtenues sont surestimées par rapport aux deux cas précédents, ce qui prouve que lorsque $S^f(\mathrm{O})$ est ajustée sans prise en compte des lacunes, les atomes d'oxygène isolés en solution solide sont trop stabilisés.

D'une part, le diagramme de phase Fe-O dépend de la procédure d'ajustement, et d'autre part une proportion importante des atomes d'oxygène forment des amas avec les lacunes. Ainsi, malgré l'absence de données expérimentales pour valider la quantitativité des prédictions ci-dessus, il est clair que les lacunes d'équilibre du matériau jouent un rôle important dans l'établissement des limites de solubilité de l'oxygène dans le fer-$\alpha$. Cela signifie également qu'un calcul DFT précis de l'énergie de formation de l'oxygène (avec la prise en compte des différentes contributions entropiques, comme cela a été fait pour le C, *cf.* Eq. 1.43) conduira à une sous-estimation des limites de solubilité de l'oxygène dans la ferrite. Il est nécessaire de coupler ce calcul à un modèle thermodynamique capable de rendre compte des interactions entre lacunes et atomes d'oxygène.

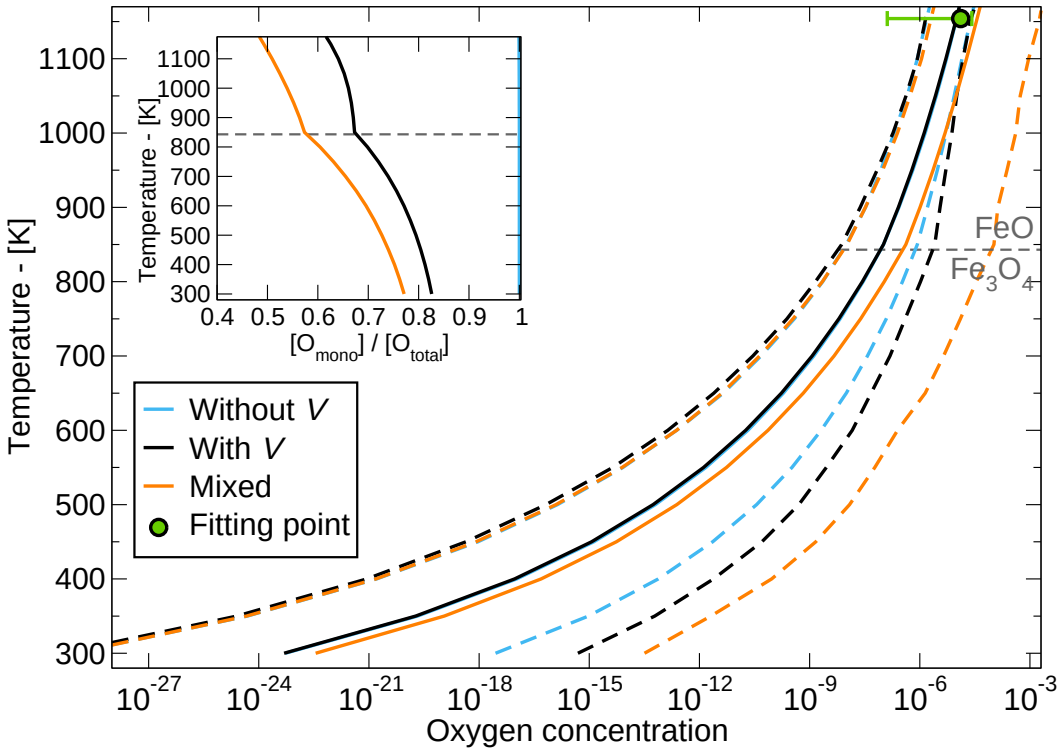



FIGURE 1.20 – Partie riche en fer du diagramme de phase Fe-O. L'ajustement de $S^f(\mathrm{O})$ est réalisé de deux façons : soit en prenant en compte les lacunes (courbes noires), soit en les négligeant. Dans ce dernier cas, les lacunes peuvent encore être prises en compte dans le calcul de la limite de solubilité (courbes oranges) ou négligées (courbes noires). Les traits pointillés représentent les limites de solubilité minimales et maximales issues de l'étude de sensibilité, et les lignes pleines correspondent à la limite de solubilité moyenne (*cf.* texte). L'insert montre la proportion de monomères dans la population des solutés O.

### 1.4.3 Énergie de formation des lacunes : rôle des impuretés

Le paragraphe précédent montre que dans l'alliage Fe-O, les limites de solubilité de l'oxygène en solution solide sont liées à la présence des lacunes d'équilibre du matériau, qui stabilisent les solutés en formant de petits amas $V_n\mathrm{O}_m$. L'inverse est vrai aussi : les lacunes sont stabilisées par les solutés présents en solution solide. Ainsi la concentration totale de lacunes en solution solide à l'équilibre thermique peut être beaucoup plus importante que celle donnée par l'énergie de formation de lacunes dans le fer pur (Eq. 1.38).

#### 1.4.3.1 Énergie de formation effective des lacunes en LTE pour les systèmes Fe-$V$-$X$

L'énergie effective de formation de lacunes dans la solution solide contenant le soluté $X$ est définie comme :

$$\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}-X} = -k_B T \ln\left([V]\right) = -k_B T \ln\left([V_{mono}] + \sum_i n_i \left[V_{n_i} X_{m_i}\right]\right), \tag{1.45}$$

où $[V]$ est la concentration nominale de lacunes, définies par la première ligne de l'Eq. 1.31. Il y a donc deux contributions dans cette énergie de formation effective, la contribution des mono-lacunes et celle des amas lacunes-solutés. Cette section a pour but d'évaluer la proportion de l'une par rapport à l'autre. Plus il y a de solutés en solution solide, et plus on s'attend à ce que la contribution des amas soit importante. Ainsi, $\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}-X}$ sera minimale pour le système Fe-$V$-$X$ si les solutés sont à leur limite de solubilité, telle qu'elle a été calculée dans la Sec. 1.4.2. L'augmentation de la concentration totale de lacunes en solution solide par association avec les solutés a déjà été étudiée analytiquement dans les années 80 pour un alliage Fe-C [208] (*cf.* Fig. 1.1). Tout l'effet était attribué aux paires $V\mathrm{C}$. La Fig. 1.21 présente $\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}-X}$ pour chacun des trois systèmes Fe-$V$-$X$, dans deux cas : le premier (ligne pointillées) ne prend en compte que les paires $VX$, tandis que le second (lignes pleines) prend en compte les paires $VX$ et les amas $VX_2$. Il est donc indispensable d'inclure les amas $VX_2$ dans le calcul, et nous avons vérifié que la prise en compte d'amas de taille plus importante n'affecte pas la valeur de $\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}-X}$. Pour chaque température, la concentration en solutés est fixée à la limite de solubilité et la Fig. 1.21 montre donc l'effet maximal de chaque soluté sur la concentration totale de lacunes en solution solide.

Contrairement aux idées reçues [208, 269], le carbone ne diminue que faiblement $\mathcal{F}^f\left(V\right)$, tandis que l'effet de l'azote et de l'oxygène est beaucoup plus important, surtout lorsqu'on se souvient que les concentrations d'oxygène dans le fer sont très inférieures à $1$ appm, *i.e.* non-mesurables expérimentalement, jusqu'à $T \simeq 950$ K (*cf.* Fig. 1.20). D'après l'Eq. 1.32, les concentrations d'amas $V_nX_m$ sont d'autant plus élevées que l'énergie de liaison lacune-soluté est grande $\left(E^{bt}\left(V\mathrm{C}\right) < E^{bt}\left(V\mathrm{N}\right) < E^{bt}\left(V\mathrm{O}\right)\right)$ et que la limite de solubilité du soluté est importante $\left([O]_{|sol} < [C]_{|sol} < [N]_{|sol}\right)$. C'est donc la combinaison de ces deux effets qui explique les résultats de la Fig. 1.21. Ces résultats impliquent également qu'à l'équilibre thermique, la grande majorité des lacunes se trouvent sous forme d'amas lacunes-solutés interstitiels.

Les alliages base fer réels contiennent systématiquement les trois impuretés C, N et O simultanément. Le paragraphe suivant discute donc les possibles effets de synergie entre les trois solutés.

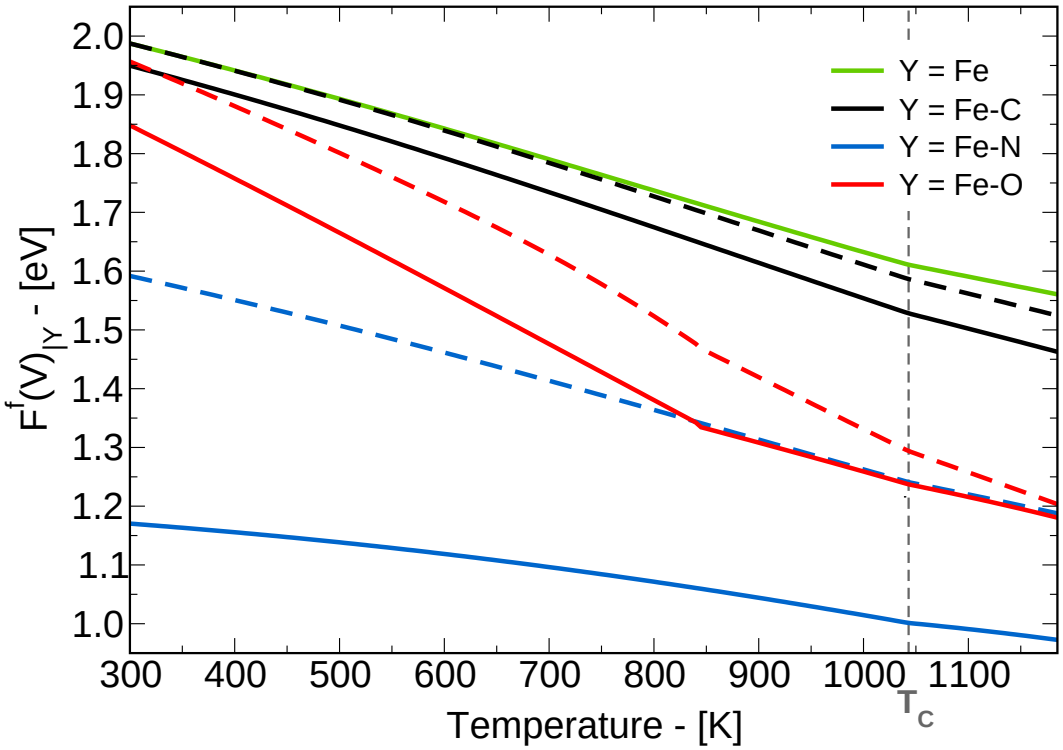



FIGURE 1.21 – Effet des solutés sur l'énergie de formation effective des lacunes. La concentration des solutés est fixée à leur limite de solubilité à chaque température. La ligne verte correspond au fer pur. Pour chacun des alliages Fe-$X$, les courbes en pointillées ne contiennent que la contribution des paires $VX$, tandis que les courbes en traits pleins contiennent la contribution des paires $VX$ et des amas $VX_2$. La contribution des amas de plus grande taille est négligeable.

#### 1.4.3.2 Énergie de formation effective des lacunes en LTE pour le système Fe-$V$-CNO

C. Barouh a calculé en DFT des énergies de liaison d'amas $XY$ et $VXY$ où $X$ et $Y$ sont deux solutés différents parmi C, N et O [265, 18]. Ces données nous permettent d'étudier de possibles effets de synergie entre les trois solutés. Le système 1.31 devient un système à 4 équations polynomiales dans ce cas (une pour chaque espèce). Le paragraphe précédent a montré qu'il suffisait de prendre en compte l'effet des paires $VX$ et des amas $VX_2$ pour avoir l'intégralité de la contribution des amas à l'énergie effective de formation de lacunes. Pour le système multi-composants, la somme sur les états excités est limitée à ces amas, auxquels sont ajoutés les amas "hétérogènes" $XY$ et $VXY$, ce qui simplifie la résolution des équations. Les détails de la résolution sont présentés en annexe F. Le système d'équations à résoudre est le suivant, où les quantités connues sont les coefficients $\phi_i$, $\phi_{ij}$ (définis dans l'annexe F) et les concentrations nominales [C], [N] et [O], et les inconnues sont les $X_i = \exp(\mu_i/k_BT)$ :

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{C}] &= \phi_{\mathrm{C}}X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{CC}}X_{\mathrm{C}}^2 + \phi_{\mathrm{CN}}X_{\mathrm{C}}X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{CO}}X_{\mathrm{C}}X_{\mathrm{O}} \\
[\mathrm{N}] &= \phi_{\mathrm{N}}X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{NN}}X_{\mathrm{N}}^2 + \phi_{\mathrm{NC}}X_{\mathrm{N}}X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{NO}}X_{\mathrm{N}}X_{\mathrm{O}} \\
[\mathrm{O}] &= \phi_{\mathrm{O}}X_{\mathrm{O}} + \phi_{\mathrm{OO}}X_{\mathrm{O}}^2 + \phi_{\mathrm{OC}}X_{\mathrm{O}}X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{ON}}X_{\mathrm{O}}X_{\mathrm{N}}.
\end{aligned}
\tag{1.46}
$$

La détermination des variables $X_i$ liées aux potentiels chimiques $\mu_{\mathrm{C}}$, $\mu_{\mathrm{N}}$ et $\mu_{\mathrm{O}}$ permet alors de calculer la concentration nominale de lacunes et donc $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ :

$$[V] = \exp\left(\frac{\mu_{V\mathrm{Fe}}}{k_B T}\right)\left[1 + \sum_{i=\mathrm{C,N,O}}\left(b_i X_i + b_{ii} X_i^2 + \sum_{j\neq i} b_{ij} X_i X_j\right)\right], \tag{1.47}$$

où les coefficients $b_i$ et $b_{ij}$ sont définis dans l'annexe F et sont des fonctions de l'énergie de liaison des amas lacunes-solutés.

La Fig. 1.22 montre l'évolution avec la température de $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ dans un système où la concentration de chaque soluté est : $[X] = \min\left([X]_{|sol}; 10^{-6}\right)$. Cela correspond à un système isolé de concentration nominale de chaque soluté égale à 1 appm. Si à une température donnée cette concentration devient supérieure à la limite de solubilité $[X]_{|sol}$, l'équilibre thermodynamique prévoit la précipitation de ce soluté, et la concentration en solution solide devient donc égale à la limite de solubilité. La courbe noire en pointillés montre l'effet du carbone seul sur $\mathcal{F}^f(V)$ : à basse température ($T$ < 480 K), on retrouve bien évidemment le comportement de la Fig. 1.21, car $[\mathrm{C}]_{|sol} < 1$ appm et on considère donc que le carbone a précipité. Ensuite il y a un court intervalle de température (480 K < $T$ < 550 K) où l'effet du carbone est de moins en moins visible car, à $[\mathrm{C}]$ fixée, plus la température augmente et moins les amas $V_n\mathrm{C}_m$ sont probables. $\mathcal{F}^f(V)$ évolue donc vers sa valeur dans le fer pur : $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe}}$, en vert sur la Fig. 1.22. Un comportement similaire est observé pour les systèmes Fe-N et Fe-O, mais la température où $[X]_{|sol} = 1$ appm est inférieure à 300 K pour N, et égale à 990 K pour O. Dans le système multi-composants Fe-CNO (courbe orange), l'évolution de $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ avec la température est non monotone. A basse température ($T$ < 500 K), les lacunes sont principalement stabilisées par les atomes d'azote, dont la concentration en solution solide est fixée à 1 appm : $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ augmente avec la température car les amas $V_n\mathrm{N}_m$ sont de moins en moins probables. Au-delà de $T$ = 550 K, les lacunes sont principalement stabilisées par les atomes d'oxygène, pour lesquels $[\mathrm{O}] = [\mathrm{O}]_{|sol}$ jusqu'à $T$ = 990 K. $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ diminue donc avec la température, avec un changement de pente à T=843 K dû au changement de l'oxyde en équilibre avec la solution solide ($\mathrm{Fe_3O_4} \rightarrow \mathrm{Fe_{0.947}O}$). Puis, pour les températures supérieures à 990 K, $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ augmente pour tendre vers $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe}}$ car la concentration en oxygène en solution solide est fixée à 1 appm, et les amas $V_n\mathrm{O}_m$ sont de moins en moins probables au fur et à mesure que $T$ augmente. La forme de $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ est donc liée à l'effet successif de N et de O, et donc à la concentration nominale de chaque soluté, ainsi qu'à leurs limites de solubilités. Quoiqu'il en soit, $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}} < \mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe}}$ sur tout l'intervalle de température, et la différence est suffisamment marqué pour que cet aspect qualitatif soit observé sur un matériau réel, et ce malgré les différentes approximations du calcul.

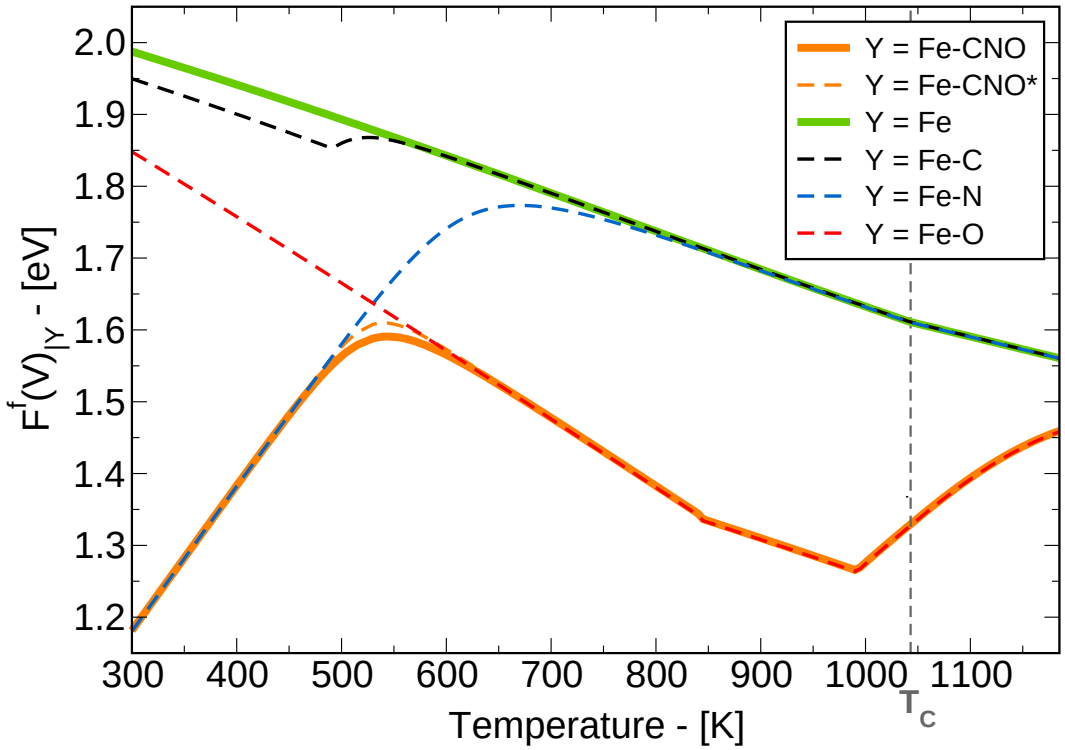



FIGURE 1.22 – Effet simultané des trois solutés sur l'énergie de formation effective des lacunes. La concentration de chaque soluté est : $[X] = \min\left([X]_{|sol}\,;10^{-6}\right)$. La courbe verte montre $\mathcal{F}^f(V)$ dans le fer pur, et les courbes pointillées représentent $\mathcal{F}^f(V)$ dans les systèmes Fe-$V$-$X$. La courbe orange pleine correspond à $\mathcal{F}^f(V)$ dans le système multi-composants Fe-$V$-CNO, et la courbe orange pointillée correspond au même cas, mais sans intégrer les amas hétérogènes $VXY$ $(X \neq Y)$ au calcul.

La courbe orange pointillée de la Fig. 1.22 correspond à $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$, mais sans prendre en compte les amas hétérogènes de type $VXY$, avec $X \neq Y$ (ce qui revient à poser $b_{ij} = 0$ dans l'Eq. 1.47). Ces amas sont liés aux effets de synergie entre les trois solutés C, N et O. $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$ n'est donc pas très sensible à ces amas, qui ne produisent qu'une légère variation pour l'intervalle 480 K < $T$ < 580 K. Il n'y a donc pas d'effet de synergie particulier entre les trois solutés, qui peuvent être considérés indépendamment les uns des autres en ce qui concerne le calcul d'énergie libre effective de formation de lacune. Cependant, notons que dans cet intervalle de température, une proportion importante (jusqu'à 35%) des lacunes appartiennent à ces amas hétérogènes (*cf.* Fig. 1.23). Cette observation pourrait se révéler utile pour calculer des mobilités effectives de solutés ou pour l'interprétation de mesures expérimentales, *e.g.* PAS ou RR.

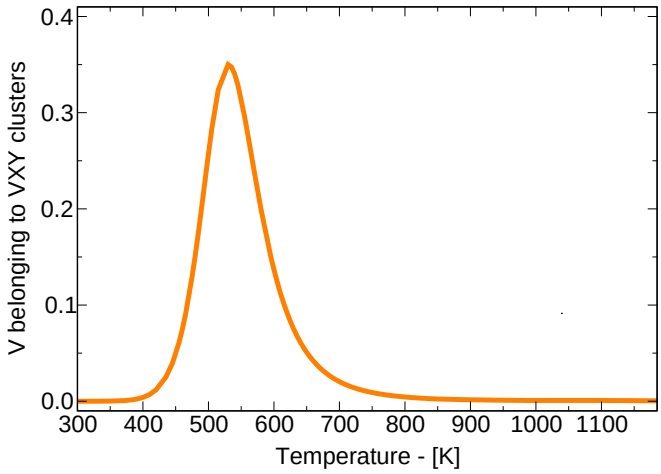



FIGURE 1.23 – Dans le système multi-composants Fe-$V$-CNO où les concentrations de solutés valent $[X] = \min\left([X]_{|sol}\,;10^{-6}\right)$, cette courbe représente la proportion de lacunes appartenant aux amas hétérogènes $VXY$ $(X \neq Y)$.

En somme, de très faibles concentrations d'impuretés C, N et O, de l'ordre de celles typiquement rencontrées dans le fer de très haute pureté ($\sim 1$ appm), stabilisent fortement les lacunes en solution solide, et la concentration nominale de lacunes est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la concentration attendue dans un fer véritablement pur. Nous avons ensuite cherché à mieux comprendre et interpréter d'anciens résultats expérimentaux en les comparant avec les prédictions de nos calculs.

#### 1.4.3.3 Ré-interprétation des mesures par $\mu$SR

En 1986, Fürderer *et al.* publient une étude sur la mesure de concentrations d'équilibre de lacunes dans les métaux ferromagnétiques Fe et Co par rotation de spin de muons ($\mu$SR) [102]. Leur expérience et les résultats obtenus ont été présentés dans la Sec. 1.1. Il s'agit d'une des rares expériences de mesure d'énergie de formation de lacunes dans le fer ferromagnétique, la plupart des données ayant été mesurées dans la phase paramagnétique. Rappelons simplement quelques éléments utiles à l'analyse de cette expérience, et à sa comparaison avec nos prédictions théoriques.

Une expérience de $\mu$SR permet de mesurer un taux de relaxation $\Gamma_\mu$ que l'on peut relier à $\mathcal{F}^f(V) = E^f(V) - TS^f(V)$ par la relation suivante :

$$\ln(\Gamma_\mu) = -\frac{E^f(V) + E^m_\mu}{k_B T} + \left(\ln\sigma_\mu + \frac{S^f(V)}{k_B}\right), \tag{1.48}$$

où $\sigma_\mu \exp\left(-E^m_\mu / k_B T\right)$ est le taux de capture des muons par les défauts, et $E^m_\mu$ est l'énergie de migration des muons dans la matrice de fer. La valeur de $S^f(V)$ est supposée connue également, ce qui permet d'obtenir $E^f(V)$. L'expérience est réalisée entre 925 K et 1000 K, sur un fer de haute pureté dont les concentrations nominales en impuretés valent : $[\mathrm{C}] = 0.1$ appm, $[\mathrm{N}] = 2.8$ appm et $[\mathrm{O}] = 11$ appm. Enfin, l'énergie de formation de lacunes obtenue est (en eV) : $\mathcal{F}^f(V) = 1.70 \pm 0.07 - (1.64 \pm 0.67)\, k_B T$.

Cette valeur de $E^f(V)$ est beaucoup plus faible que les estimations DFT à $T$ = 0 K, $E^f(V) = 2.10 \pm 0.1$ eV [71, 278, 195, 157, 20, 69, 219]. L'objectif de ce paragraphe est de montrer que la présence d'impuretés en faibles concentrations pourrait être à l'origine de cette différence. Le calcul de $\mathcal{F}^f(V)$

a donc été réalisé en LTE, pour une solution solide multi-composants Fe-$V$-CNO où les lacunes sont à l'équilibre thermique (*i.e.* $\mu_{V\mathrm{Fe}}$ est donné par les Eqs. 1.37 et 1.38, si bien qu'à $T$ = 0 K l'énergie de formation de lacunes isolées dans la matrice est 2.13 eV) et la concentration de chaque soluté est : $[X] = \min\left([X]_{|sol}\,;[X]_{|nom}\right)$, les concentrations nominales $[X]_{|nom}$ étant celles mesurées expérimentalement et citées plus haut. La Fig. 1.24 montre l'évolution en température de $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe}}$ et $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}}$. Comme cela a été mis en avant dans les paragraphes précédent, $\mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe-CNO}} < \mathcal{F}^f(V)_{|\mathrm{Fe}}$ sur tout l'intervalle de température ce qui nous amène à formuler l'hypothèse suivante : les muons ne sont pas sensibles qu'aux lacunes libres du matériau, mais à l'ensemble de la population de lacunes, et donc aux amas lacunes-solutés [11]. Cela expliquerait donc pourquoi les résultats obtenus lors de cette expérience donnent une énergie de formation "effective" de lacune beaucoup plus faible que celle calculée en DFT.

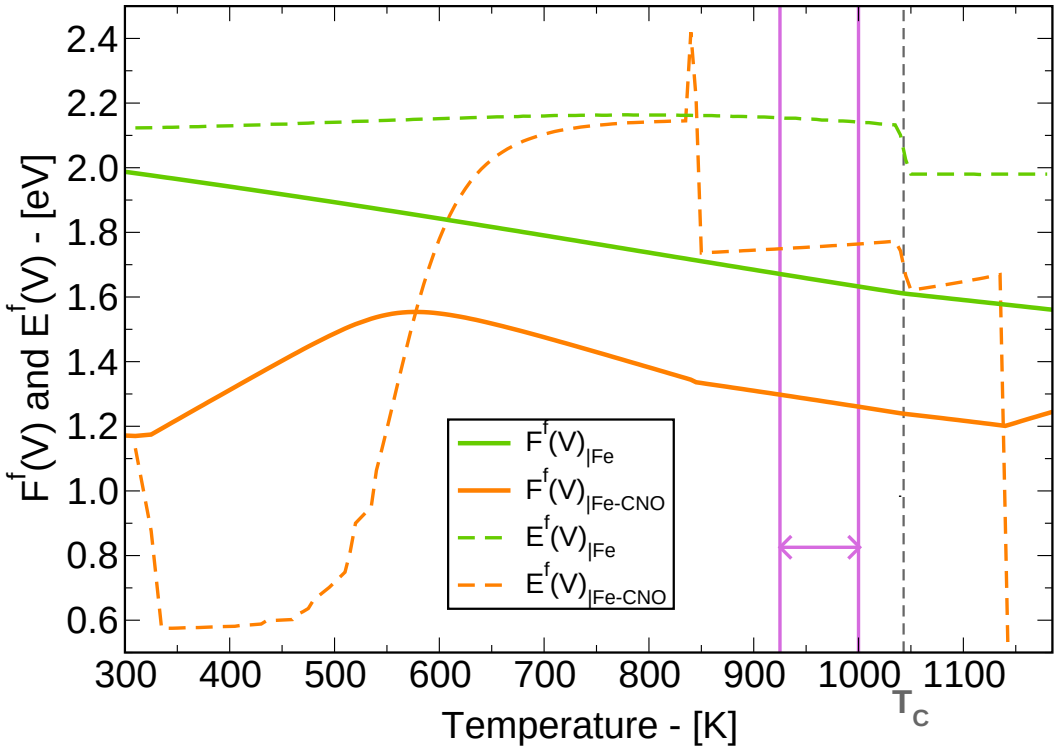



FIGURE 1.24 – Énergie effective de formation de lacunes dans le fer pur (courbe verte) et dans le système multi-composants (courbe orange) où la concentration de chaque soluté correspond à celle mesurée dans l'expérience de $\mu$SR de Fürderer *et al.* [102] : $[\mathrm{C}] = \min\left([\mathrm{C}]_{|sol}\,;10^{-7}\right)$, $[\mathrm{N}] = \min\left([\mathrm{N}]_{|sol}\,;2.8\times10^{-6}\right)$ et $[\mathrm{O}] = \min\left([\mathrm{O}]_{|sol}\,;1.1\times10^{-5}\right)$. Les courbes en pointillés représentent les énergies $E^f(V)$ correspondantes, calculées à partir de l'Eq. 1.49. La bande rose montre l'intervalle de température où l'expérience de $\mu$SR a été réalisée.

Le paramètre $\sigma_\mu$ n'est pas bien connu expérimentalement, car issu d'un modèle simple qui ne considère qu'un seul type de piège pour les muons, alors que nous pensons qu'il doit résulter de l'effet combiné de différents pièges. Il s'ensuit que la valeur de l'entropie $S^f(V)$, qui peut se déduire de l'expérience (Eq. 1.48), n'est pas une valeur fiable. Nous nous limiterons donc à comparer $E^f(V)$. En effet, $E^m_\mu \simeq 0.04$ eV $\ll E^f(V)$ [102], ce qui fait que l'Eq. 1.48 peut être approximée par : $\ln(\Gamma_\mu) = B - E^f(V)/k_BT$, où $B$

est supposé être une constante. La mesure de $\Gamma_\mu$ permet donc bien d'obtenir $E^f(V)$. Dans l'expérience de Fürderer *et al.* [102], $E^f(V)$ est également supposée être une constante sur l'intervalle de température étudié, 925 K < $T$ < 1000 K. Dans nos calculs, $E^f(V)$ est obtenue par sa définition thermodynamique, et représentée en pointillés sur la Fig. 1.24 :

$$E^f(V) = \frac{\partial\left(\mathcal{F}^f(V)/T\right)}{\partial(1/T)}. \tag{1.49}$$

On obtient alors $E^f(V) \simeq 1.75$ eV sur l'intervalle de température 925-1000 K, en bon accord avec la mesure expérimentale $E^f(V) = 1.70 \pm 0.07$ eV. Notons cependant que dans nos calculs, $E^f(V)$ n'est en général pas constante en fonction de la température, mais que cette grandeur n'augmente que très légèrement (de 0.015 eV) entre 925 K et 1000 K. En réalisant le calcul dans le fer pur (qui, rappelons-le, prend en compte l'entropie de vibration et l'effet de la mise en ordre magnétique sur $\mathcal{F}^f(V)$), nous obtenons $E^f(V) \simeq 2.14$ eV, soit une valeur bien supérieure à la mesure expérimentale.

Il semble donc que la prise en compte de la stabilisation des lacunes par les solutés permette de reproduire quantitativement les mesures de $\mu$SR, et ainsi d'expliquer l'écart entre ces résultats et les calculs DFT d'énergie de formation de lacune. Précisons qu'aux températures où l'expérience est menée, c'est uniquement l'oxygène, dont la concentration en solution solide est fixée par l'équilibre avec la wüstite ($0.09$ appm$< [\mathrm{O}]_{|sol} < 0.50$ appm d'après nos estimations), qui stabilise les lacunes.

Comme nous l'avons vu dans le § 1.1.2, les énergies de liaison lacune-soluté varient en fonction de l'implémentation de la DFT qui est utilisée. Nous avons cherché à savoir dans quelle mesure ces conclusion affectaient les résultats ci-dessus. Chu-Chun Fu a donc calculé l'énergie de liaison d'une paire $VX$ avec différentes implémentations de la DFT, en testant différents codes, différentes fonctionnelles d'échange-corrélation, différents pseudo-potentiels et différentes bases de fonction d'onde [95]. De ces calculs, on conclut que les énergies de liaison de paire $E^{bt}(VX)$ peuvent varier de $\pm 0.15$ eV en fonction de l'implémentation DFT utilisée. Cependant, entre deux implémentations données, ces variations d'énergie de liaison sont de même signe et de même amplitude pour chaque soluté. La Fig. 1.25 montre le calcul de l'énergie libre effective de formation de lacune dans une solution solide multi-composants avec des concentrations de solutés identiques à celles de la Fig. 1.24.

Le cas "Reference" (en noir) correspond exactement au calcul de la Fig. 1.24. Pour le cas "Low estimate" (en bleu), nos modèles d'interactions ont été modifiés pour diminuer les trois interactions $\varepsilon_\lambda^{VX}$ de 0.15 eV. Ce cas correspond donc à un effet minimal des solutés sur la concentration totale de lacunes en solution solide. En revanche, pour le cas "High estimate" (en rouge), les trois interactions $\varepsilon_\lambda^{VX}$ ont été augmentées de 0.15 eV, ce qui correspond à une estimation de l'effet maximal que peuvent avoir les solutés sur la concentration totale de lacunes en solution solide. Qualitativement, ces trois courbes ont la même allure, et on peut voir que, mais dans le cas "Low estimate", les solutés entraînent toujours une diminution significative de $\mathcal{F}^f(V)$. Dans l'intervalle de température 925-1000 K, $\mathcal{F}^f(V)$ diminue de -0.05 à -0.03 eV pour le cas "High estimate", et augmente de +0.15 à +0.11 eV pour le cas "Low estimate". Ces valeurs sont définies par rapport au cas "Reference".

Ces calculs montre la robustesse des conclusions précédentes, au moins qualitativement. Nous allons maintenant chercher à les corroborer encore en comparant les prédictions de nos calculs LTE à un autre type d'expérience.

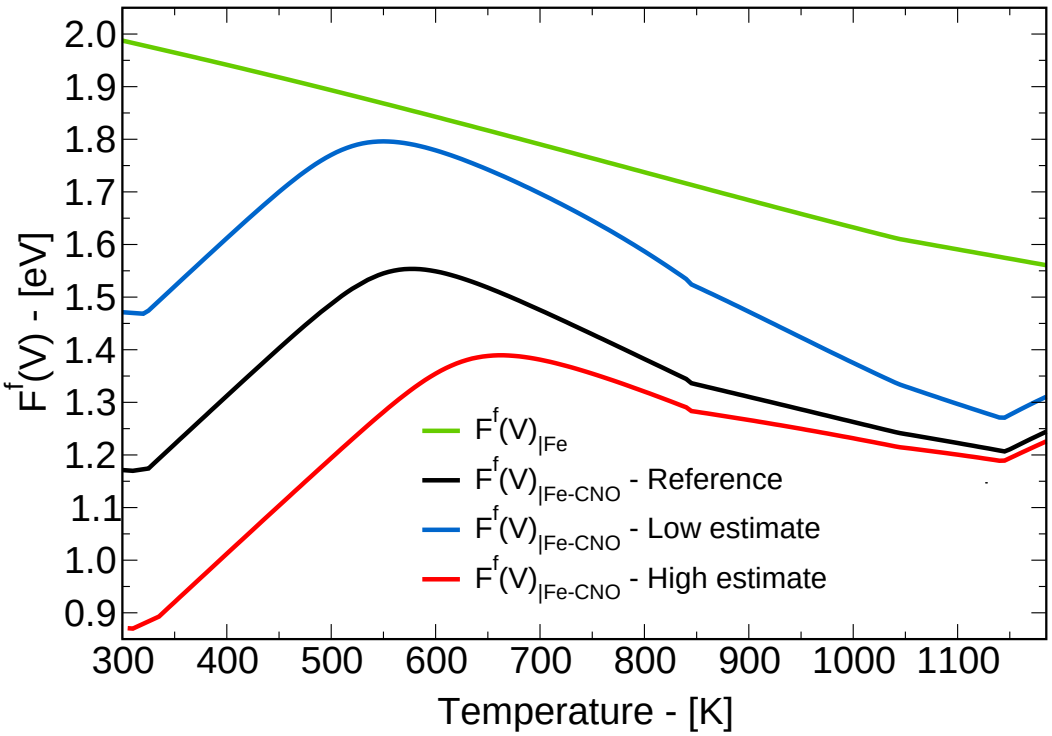



FIGURE 1.25 – Énergie effective de formation de lacunes dans le fer pur (courbe verte) et dans le système multi-composants (courbe noire) où la concentration de chaque soluté correspond à celle mesurée dans l'expérience de $\mu$SR de Fürderer *et al.* [102] : $[\mathrm{C}] = \min\left([\mathrm{C}]_{|sol}\,;10^{-7}\right)$, $[\mathrm{N}] = \min\left([\mathrm{N}]_{|sol}\,;2.8\times10^{-6}\right)$ et $[\mathrm{O}] = \min\left([\mathrm{O}]_{|sol}\,;1.1\times10^{-5}\right)$. Les courbes bleue et rouge sont également calculées dans le système multi-composants, mais l'Hamiltonien a été modifié pour étudier l'effet d'une variation des énergies de liaison lacune-solutés sur les conclusions précédentes. Ainsi, dans l'Hamiltonien qui a permis de calculer la courbe bleue (respectivement rouge), l'énergie d'interaction $\varepsilon_{\lambda}^{VX}$ a été diminuée (respectivement augmentée) de 0.15 eV.

#### 1.4.3.4 Ré-interprétation des mesures par PAS

En 1983, De Schepper *et al.* publient une étude remarquable sur la mesure de concentrations d'équilibre de lacunes dans le fer et les alliages Fe-C par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) [64]. Leur expérience et les résultats obtenus ont été présentés dans la Sec. 1.1 et nous ne rappelons ici que les éléments utiles à l'analyse de cette expérience, et à sa comparaison avec nos prédictions théoriques.

L'énergie de formation de lacunes dans le fer pur est difficilement mesurable dans la phase ferromagnétique (T<1043 K) par PAS car la concentration de lacunes est trop faible à ces températures. Néanmoins, De Schepper *et al.* savaient que les positons étaient également sensibles au paires $V$C, et ont donc eu l'idée de doper l'échantillon en C, ce qui permettait d'avoir suffisamment de lacunes en solution solide pour pouvoir mesurer leur concentration, et d'utiliser un modèle thermodynamique pour en déduire la concentration de mono-lacunes. Leur modèle prend en compte la variation avec la mise en ordre magnétique de $E^f(V)$ (avec le même modèle phénoménologique que nous utilisons, *cf.* Eq. 1.38), ainsi que la variation avec la température de la concentration de carbone en solution solide, si celle-ci est supérieure à la limite de solubilité. L'échantillon "fer pur" contient les concentrations en impuretés suivantes : $[\mathrm{C}] < 1$ appm, $[\mathrm{N}] < 0.2$ appm et $[\mathrm{O}] < 0.5$ appm. L'analyse de l'expérience sur l'échantillon dopé à 50 appm de C prend en compte les paires $V$C avec une énergie de liaison qui varie entre 1.00 eV (à $T$ = 0 K) et 0.65 eV (en fonction de l'ordre magnétique). Les paramètres libres du modèle, ajustés sur ce cas, permettent de reproduire les résultats sur l'échantillon dopé à 750 appm de C, ce qui légitime le modèle. Au final, ils obtiennent : $E_F^f(V) = 2.00 \pm 0.20$ eV et $E_P^f(V) = 1.79 \pm 0.10$ eV. Sans la prise en compte des paires $V$C, leur analyse donne $E_F^f(V) = 1.56 \pm 0.10$ eV, soit une valeur nettement plus basse.

Qualitativement, on retrouve tous les ingrédients physiques développés au paragraphe précédent. La Fig. 1.26 montre les prédictions de nos calculs dans différents cas qui sont semblables à l'expérience de De Schepper *et al.* [64]. Pour effectuer la comparaison, nous nous appuyons également sur l'estimation faite par Seeger [268] de la concentration minimale de lacunes détectable par PAS, $[V]_{|min} \simeq 10^{-7}$. D'après nos calculs, le dopage de 1 appm de C à 750 appm de C ne devrait pas modifier la concentration totale de lacunes en solution solide (courbes noire et orange de la Fig. 1.26, $\Delta\mathcal{F}^f(V) < 0.02$ eV). Même si le raisonnement de De Schepper *et al.* est valable sur le plan physique, il semble que le carbone ne soit pas l'impureté à mettre en cause pour expliquer ce phénomène. La Fig. 1.26 montre qu'une faible contamination ($\leq 1$ appm) en oxygène durant l'étape de dopage en carbone produirait une variation significative de $\mathcal{F}(V)$ qui devient alors mesurable expérimentalement dans la phase ferromagnétique ($\mathcal{F}^f(V) < \mathcal{F}^f(V)_{|min}$ pour les courbes bleue et rouge). Cette nouvelle interprétation nécessite d'être vérifiée, et il faudrait pour cela mesurer (si possible) la concentration d'oxygène en solution solide, avant et après chaque expérience de PAS, pour quantifier la contamination en O de l'échantillon. Enfin, l'analyse des mesures de PAS devrait prendre en compte le fait que les amas $VX_2$ jouent également un rôle important dans la stabilisation des lacunes en solution solide (*cf.* Fig. 1.21). En effet, une estimation du volume libre associé à la lacune dans ces amas fait penser que les positons devraient également y être sensibles [265, 18].

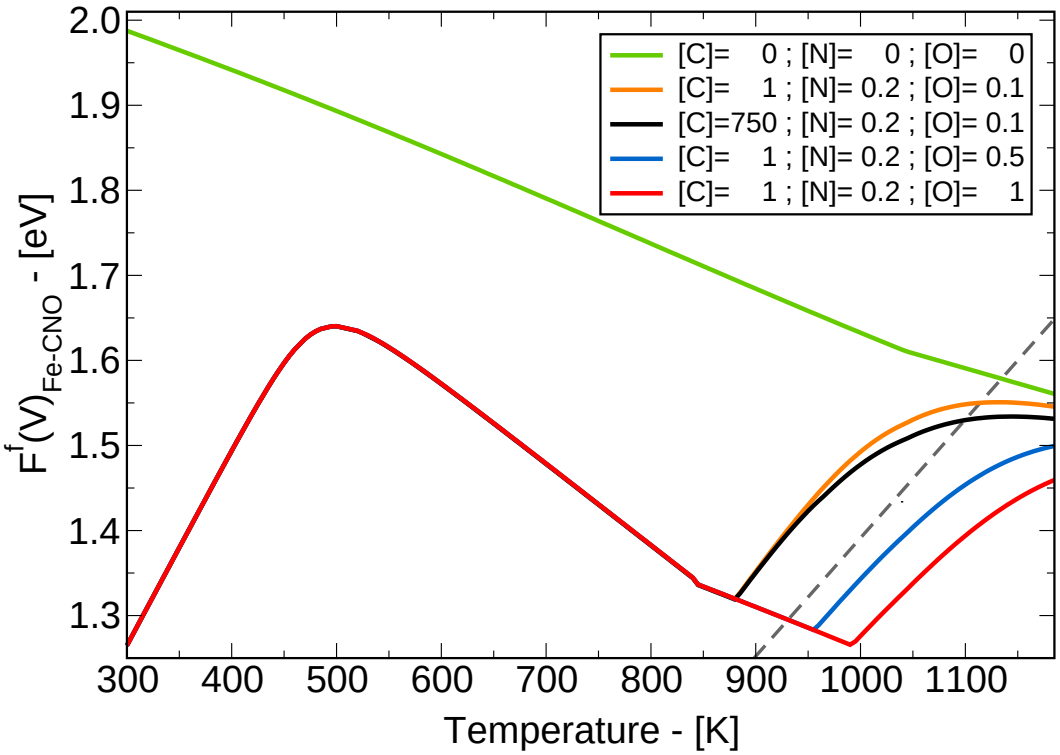



FIGURE 1.26 – Énergie de formation effective des lacunes dans le système multi-composants Fe-$V$-CNO pour différentes concentrations nominales de chaque soluté. Les concentrations sont indiquées en appm dans la légende. Si à une température donnée, $[X] > [X_{sol}]$, alors la concentration du soluté est fixé à sa limite de solubilité. La ligne gris en pointillés correspond au seuil de détection par PAS, estimé par Seeger comme $[V]_{|min} \simeq 10^{-7}$ [268].

En observant les courbes rouge et bleue de la Fig. 1.26, on note la présence d'un minimum de $\mathcal{F}^f(V)$, situé en-dessous du seuil de détection par PAS. Ce changement de pente pourrait donc être visible lors d'une mesure expérimentale. L'intérêt est qu'à la température où $\mathcal{F}^f(V)$ est minimale, la limite de solubilité de l'oxygène est exactement égale à la concentration nominale d'oxygène en solution solide. Ainsi, on dispose d'un moyen indirect de mesurer les limites de solubilité de l'oxygène à haute température. Pour le mettre en œuvre, il faut pouvoir préparer des échantillons de diverses puretés en oxygène (typiquement entre 1 appm et 10 appm), et mesurer la concentration de lacunes dans le matériau en fonction de la température (par PAS ou par une autre technique).

## 1.5 Conclusions du chapitre 1

Ce chapitre avait pour but d'étudier l'effet des amas lacunes-solutés ($X$ =C, N ou O) sur les propriétés thermodynamiques de la solution solide. Cet objectif nous a notamment amenés à développer des méthodes de physique statistique spécifiques à la présence de deux espèces fortement liées entre elles mais de concentrations très faibles dans la ferrite. Nous résumons ici les principaux résultats de cette partie :

- Un Hamiltonien sur réseau rigide incluant des interactions de paires, triplets et quadruplets allant jusqu'aux $8^{èmes}$ voisins a été ajusté sur les calculs DFT d'énergies de liaisons de petits amas $V_nX_m$. Ce modèle énergétique permet de décrire avec une bonne précision les interactions entre lacunes et solutés dans la solution solide ;
- Une méthode d'exploration déterministe de l'espace des configurations d'un système a été développée. Cette méthode met en jeu une procédure itérative qui permet d'obtenir l'énergie des configurations les plus stables d'amas de taille $n$ à partir des configurations les plus stables d'amas de taille $(n-1)$. La multiplicité géométrique de chaque amas peut également être obtenue au cours de cette procédure. Celle-ci a ensuite été appliquée avec succès pour calculer l'énergie libre d'amas $V_nX_m$ jusqu'à des tailles d'amas $(n+m) = 100$ ;
- Les énergies libres d'amas $V_nX_m$ ont servi de données d'entrée au calcul de l'énergie libre de la solution solide par développement basse température (LTE). La spécificité du système (concentrations faibles mais énergies d'interaction fortes) nous a conduit à mener une réflexion importante sur la convergence de ces LTE, et à définir une taille critique d'amas au-delà de laquelle les amas ne doivent plus être considérés comme faisant partie de la solution solide ;
- La limite de solubilité des solutés dans la ferrite a ensuite pu être calculée à partir de l'énergie libre LTE de la solution solide. Il en ressort que les lacunes d'équilibre du système ont un effet négligeable sur la partie riche en fer du diagramme de phase des alliages Fe-C et Fe-N, mais qu'elles stabilisent l'oxygène en solution solide de manière significative. Il est donc nécessaire d'avoir un modèle thermodynamique qui prend explicitement en compte les lacunes pour calculer la limite de solubilité de l'oxygène dans la ferrite. De plus, ces résultats impliquent qu'en présence d'un oxyde (ce qui est quasi-systématique), les lacunes d'équilibre du fer se trouvent majoritairement sous forme d'amas $V_n\mathrm{O}_m$ ;
- Enfin, il a été montré que de très faibles concentrations de solutés (notamment l'oxygène avec $[\mathrm{O}] \ll 1$ appm, ce qui n'est pas quantifiable avec les méthodes expérimentales actuelles) augmentent de manière drastique la concentration totale de lacunes dans la matrice ferritique, principalement par la création d'amas $V\mathrm{O}$ et $V\mathrm{O}_2$ (sauf pour $T \lesssim 500$ K où les amas $V\mathrm{N}$ et $V\mathrm{N}_2$ sont les principaux responsables de cet effet). Ces calculs sont tout à fait compatibles avec des expériences de PAS et de $\mu$SR, et indiquent que, contrairement aux arguments issus de la littérature, l'influence de C est très minoritaire.

Nous avons donc mis en évidence que même à l'équilibre thermique, des concentrations non-négligeables d'amas $V_nX_m$ existent en solution solide. Le chapitre 2 s'intéresse au calcul de la mobilité de ces amas, afin de comprendre dans quelle mesure ils peuvent influencer les propriétés cinétiques de la solution solide.

# Chapitre 2

# Coefficients de transport d'amas

Les phénomènes de diffusion jouent un rôle prédominant dans la science des matériaux puisqu'ils pilotent un grand nombre de mécanismes d'évolution de la microstructure du matériau, notamment l'homogénéisation du matériau et certaines transitions de phase. Typiquement, un matériau ne peut pas atteindre son état d'équilibre à température donnée si les processus de diffusion sont bloqués. Il apparaît donc primordial en science des matériaux de savoir quantifier les propriétés cinétiques d'un alliage.

Comme l'explique J.L. Bocquet dans un article récent [34], un renversement total de la manière d'étudier la diffusion s'est produit au cours du demi-siècle écoulé. Auparavant, les modèles de diffusion permettaient de relier les coefficients de diffusion macroscopiques aux paramètres de diffusion atomiques (voir *e.g.* la revue de Le Claire [182]). De cette manière, un ensemble d'expériences dédiées donnaient accès à des rapports de fréquences de saut, ou des combinaisons de ces rapports si les modèles analytiques étaient plus complexes. De nos jours, les calculs *ab initio* donnent directement accès aux valeurs de ces fréquences de sauts et ces dernières peuvent alors être incluses dans les modèles analytiques de diffusion qui ont grandi en complexité et en précision, notamment grâce aux développements des ressources informatiques. Les expériences de diffusion ne sont dès lors plus nécessaires aux études des propriétés cinétiques, bien qu'indispensables pour tester la capacité prédictive des modèles paramétrés par les fréquences de saut calculées *ab initio*. Cependant, le calcul des coefficients de transport nécessite une évaluation correcte des corrélations cinétiques, qui restent une quantité difficile à estimer en dehors de certains cas modèles. Typiquement, on se limite aux alliages dilués où on ne considère que l'interaction entre 2 ou 3 sites, ou alors on traite les alliages concentrés de manière moyenne, en perdant une grande partie de l'information configurationnelle locale qui est pourtant la source première des effets de corrélation. L'alternative à ces modèles théoriques est l'utilisation des simulations numériques atomiques (notamment le Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique). Celles-ci posent cependant des problèmes spécifiques de paramétrisation et de temps de calcul. Le second problème peut être en partie résolu en changeant d'échelle, et en travaillant par exemple à l'échelle des amas d'atomes et/ou de défauts, pour peu que l'on soit capable de décrire avec précision la mobilité d'un amas et les interactions cinétiques entre deux amas. Les méthodes actuelles (le Monte Carlo cinétique sur objet et la dynamique d'amas) sont limitées par de nombreuses hypothèses simplificatrices qui, par exemple, ne permettent pas de voir apparaître des effets de couplage de flux négatifs. De plus, il n'existe pas de cadre théorique rigoureux qui permette de définir une mobilité d'amas. Le problème fondamental vient du fait qu'un amas est nécessairement constitué d'un ensemble d'éléments ayant leurs propriétés propres et interagissant entre eux. Ainsi, il ne suffit pas de connaître les propriétés de chacun (ce qui est déjà loin d'être un problème trivial) pour connaître les propriétés de l'ensemble.

Le chapitre précédent a montré qu'à l'équilibre thermique, une solution solide de ferrite pouvait contenir des concentrations d'amas lacunes-solutés significatives, et suffisantes pour modifier certaines propriétés thermodynamiques motrices des évolutions de microstructure, *e.g.* la concentration totale de lacunes en volume ou les limites de solubilité des solutés. L'objectif de ce chapitre est de caractériser maintenant les propriétés cinétiques de ces amas lacunes-solutés interstitiels, afin de savoir dans quelles conditions ils sont susceptibles de jouer un rôle dans l'évolution de la microstructure du matériau.

Dans cette optique, nous avons tout d'abord adapté la méthode champ-moyen auto-cohérent (SCMF) aux systèmes à deux mécanismes de diffusion simultanés sur deux sous-réseaux distincts (Sec. 2.3.1). Ce travail a contribué à nous donner une nouvelle vision de la diffusion des amas et nous permet de proposer une définition rigoureuse des mobilités d'amas (Sec. 2.3.2). La Sec. 2.3.3 présente quelques caractéristiques d'un code de calcul des mobilités d'amas basé sur la méthode SCMF, code que nous avons écrit et qui se veut généralisable à différents systèmes. Cette méthode est ensuite discutée et testée avant d'être appliquée au calcul des mobilités de paires $VX$, avec $X$ =C, N ou O (Sec. 2.4) et des coefficients de couplages de flux associés à ces espèces.

## 2.1 Étude bibliographique

### 2.1.1 Équations phénoménologiques de diffusion

Fick souhaitait rationaliser les nombreuses expériences de diffusion de sels dans les liquides réalisées par Graham. Il s'inspira des travaux de Fourier sur les transferts de chaleur (1811) et des travaux de Ohm sur la conduction d'électricité (1822). Fick publia en 1855 deux papiers [87, 88] proposant une loi phénoménologique continue linéaire entre un flux de molécules et un gradient de concentration de celles-ci :

$$\vec{J_\alpha} = -D_\alpha \vec{\nabla} C_\alpha(\mathbf{r}, t), \tag{2.1}$$

avec (dans le cas de la diffusion à l'état solide) $\vec{J_\alpha}$ le flux d'atomes d'espèce $\alpha$ $\left[at.m^{-2}.s^{-1}\right]$ ; $D_\alpha$ le coefficient de diffusion de l'espèce $\alpha$ $\left[m^2.s^{-1}\right]$ ; et $C_\alpha(\mathbf{r}, t)$ la concentration en atomes d'espèce $\alpha$ $\left[at.m^{-3}\right]$ à la coordonnée spatiale $\mathbf{r}$ et au temps $t$. Cette relation, appelée la première loi de Fick, se combine avec une équation de continuité directement issue de la loi de conservation du nombre de particules :

$$\frac{\partial C_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \vec{J_\alpha} = 0, \tag{2.2}$$

pour obtenir la deuxième loi de Fick qui donne l'évolution du champ de concentration au cours du temps :

$$\frac{\partial C_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_\alpha \triangle C_\alpha(\mathbf{r}, t). \tag{2.3}$$

Ces équations sont phénoménologiques dans le sens où elles n'émettent pas d'hypothèse sur la manière dont s'effectue le mouvement des atomes. Elles permettent de prédire simplement, à condition de connaître les constantes de diffusion $D_\alpha$, la réponse du système (un flux d'espèces) à une certaine force motrice (un gradient de concentration). Le signe "-" qui apparaît dans l'Eq. 2.1 traduit la tendance à l'homogénéisation du système : les flux d'espèce auront pour but d'éliminer les gradients de concentration. L'Eq. 2.3 fait apparaître une asymétrie entre les variables d'espace (dérivée seconde) et de temps (dérivée première), caractéristique des phénomènes de diffusion.

Comment obtenir $D_\alpha$ ? Avant de répondre à cette question, il convient de préciser qu'il existe toute une zoologie de coefficients de diffusion, chacun correspondant à une expérience particulière : coefficient de traceur, coefficients d'interdiffusion (ou diffusivité chimique), coefficients de diffusion intrinsèque, *etc.* [214]. Intéressons-nous au plus simple d'entre eux, le coefficient de diffusion de traceur de l'espèce $\alpha$ dans une matrice $\beta$, traditionnellement noté $D^*_\alpha(\beta)$. Ce coefficient fut mesuré pour la première fois en 1921 par von Hevesy [112]. Ce dernier utilisa un isotope radioactif naturel du plomb pour quantifier l'auto-diffusion du plomb. Il obtint le prix Nobel de chimie en 1943 pour ses travaux. Le protocole expérimental classique est schématisé Fig. 2.1.

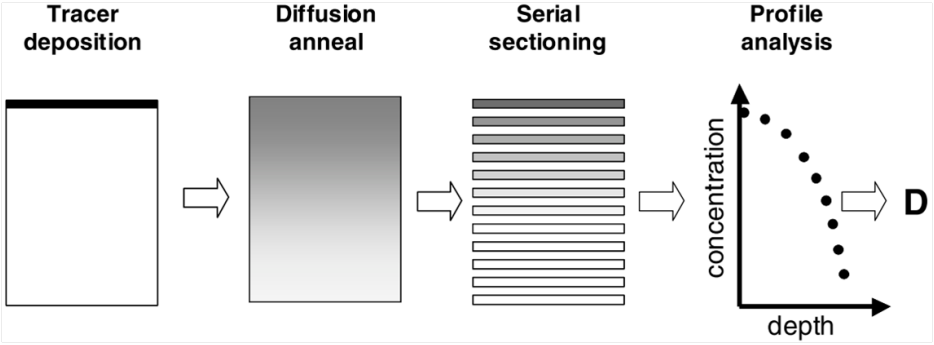



FIGURE 2.1 – Schéma des différentes étapes de l'expérience de diffusion de traceur [214]. Les isotopes radioactifs (atomes de traceurs $\alpha$) sont disposés en surface de l'échantillon homogène $\beta$ (concentration $C^0_\alpha$). Ils diffusent dans la matrice et la mesure du nombre de désintégrations radioactives permet d'estimer la concentration de traceurs en différents points du système à un instant $t$.

La solution analytique mono-dimensionnelle (direction $x$) de l'Eq. 2.3 pour ce problème est une gaussienne :

$$C_\alpha(x,t) = \frac{C^0_\alpha}{\sqrt{\pi D^*_\alpha(\beta)\,t}} \exp\left\{-\left(\frac{x}{\sqrt{2D^*_\alpha(\beta)\,t}}\right)^2\right\}. \tag{2.4}$$

Ainsi, en mesurant le profil de concentration (en fonction de l'abscisse $x$) à un instant $t$, on est capable d'ajuster le coefficient $D^*_\alpha(\beta)$. Il faut noter que ce coefficient de diffusion de traceur caractérise le mouvement d'un atome isolé dans une matrice homogène donnée. Cette solution analytique fait apparaître le lien entre l'échelle spatiale ($\delta_D$) et l'échelle de temps ($\tau_D$) liées aux phénomènes de diffusion : $\delta_D = \sqrt{2D\tau_D}$. L'expérience décrite ci-dessus peut être réalisée à différentes températures et les coefficients de diffusion obtenus présentent en général un comportement arrhénien :

$$D^*_\alpha(\beta,T) = D^0_\alpha(\beta)\exp\left(-\frac{Q_\alpha(\beta)}{k_B T}\right), \tag{2.5}$$

avec $D^0_\alpha(\beta)$ le préfacteur de diffusion et $Q_\alpha(\beta)$ une énergie d'activation, les deux étant supposés constants.

Les équations de Fick ne fournissent pas une description complète des phénomènes de diffusion car les gradients de concentration d'espèces ne sont pas les forces motrices adéquates. Dans les années 40, Darken mit en place une expérience qui prouve cette affirmation dans les métaux [63]. Pour cela, il souda ensemble deux échantillons d'austenite ayant des teneurs en sillicium et en carbone différentes puis les

conserva à $T$ = 1050°C pendant environ deux semaines. La Fig. 2.2 montre un des résultats obtenus. A l'état initial, la concentration en carbone des deux échantillons est proche : d'après l'Eq. 2.4, aucun flux de carbone n'est attendu, si ce n'est l'homogénéisation due à la faible différence de concentration. Suite au recuit, c'est tout l'inverse qui se produit et l'écart de concentration de carbone entre les deux échantillons s'est creusé. Pour Darken, cette expérience prouve que c'est le gradient de potentiel chimique de carbone qui est la véritable force motrice de la diffusion, et que celui-ci est fonction du contenu en sillicium. En attendant suffisamment longtemps, la concentration en sillicium s'homogénéise, et donc la concentration en carbone aussi.

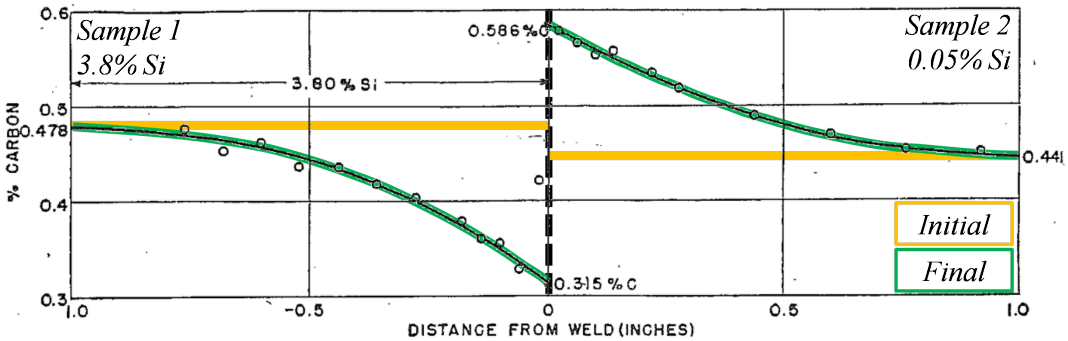



FIGURE 2.2 – Profils de concentration de carbone dans les deux échantillons Fe-Si de l'expérience de Darken [63].

Pour obtenir un cadre théorique faisant intervenir les gradients de potentiel chimique comme force motrice de la diffusion, il faut s'orienter vers la thermodynamique des processus irréversibles (TPI).

Nous utilisons la TPI dans sa version linéaire et continue [252]. Introduisons les affinités $\mathcal{F}_\alpha$ comme le gradient de la variable intensive conjuguée à la quantité extensive conservée $X_\alpha$ :

$$\mathcal{F}_\alpha = \nabla \left( \frac{\partial S}{\partial X_\alpha} \right), \tag{2.6}$$

avec $S$ l'entropie totale du système. Les affinités sont les forces motrices conduisant l'évolution du système et traduisant l'écart à l'équilibre. Définissons les flux $J_\alpha$ comme la dérivée temporelle des variables extensives conservées $X_\alpha$ associées :

$$J_\alpha = \frac{\partial X_\alpha}{\partial t}. \tag{2.7}$$

Il faut alors supposer que le système est à tout instant en équilibre local, c'est-à-dire que le système peut être divisé en cellules suffisamment petites pour que les variables extensives y soient homogènes, et suffisamment grandes pour être considérées comme des systèmes thermodynamiques en interaction avec un milieu extérieur. Cela suppose une séparation des échelles de temps entre la vitesse d'évolution locale des variables extensives ($\tau_{X_\alpha}$), et la vitesse d'évolution des paramètres microscopiques ($\tau_{micro}$) du système qui lui permet de se mettre à l'équilibre vis-à-vis d'un ensemble $\{X_\alpha\}$. Il est nécessaire d'avoir $\tau_{micro} \ll \tau_{X_\alpha}$. Dans ce cadre, on peut effectuer un développement limité au premier ordre des flux en fonction des affinités. L'absence de flux en l'absence d'affinités impose le terme constant du développement égal à zéro.

$$J_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta}\mathcal{F}_\beta. \tag{2.8}$$

Cette équation très générale peut être appliquée à n'importe quelle variable extensive conservée $X_\alpha$. Dans le cas qui nous intéresse, la diffusion de particules, ces variables extensives sont des nombres d'atomes, et les affinités des gradients de potentiel chimique [1] :

$$J_\alpha = -\sum_\beta L_{\alpha\beta}\nabla\mu_\beta. \tag{2.9}$$

Les $L_{\alpha\beta}$ sont les coefficients de transport du système et forment la matrice d'Onsager. En partant de l'invariance des équations d'évolution par renversement du temps (ce qui dans notre cas provient de la réversibilité microscopique du phénomène de diffusion, donc de l'existence du bilan détaillé entre un saut et le saut inverse), Lars Onsager montra en 1931 les relations de réciprocité [238, 239] :

$$L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}. \tag{2.10}$$

Ce théorème de réciprocité lui valut le prix Nobel de chimie en 1968. Dans le cadre développé jusqu'ici, la production d'entropie du système s'écrit (voir Ref. [252] pour une démonstration) :

$$\sigma_S = \sum_{\alpha\beta} L_{\alpha\beta}\mathcal{F}_\alpha\mathcal{F}_\beta \geq 0. \tag{2.11}$$

Cette fonction (positive ou nulle par définition) implique le caractère défini positif de la matrice d'Onsager, soit :

$$L_{\alpha\alpha} \geq 0 \qquad\qquad L_{\alpha\alpha}L_{\beta\beta} - L_{\alpha\beta}^2 \geq 0. \tag{2.12}$$

Il est important de noter que contrairement aux coefficients de diffusion de traceur qui caractérisent la diffusion d'un atome isolé dans une matrice donnée, les coefficients de transport $L_{\alpha\beta}$ traduisent les propriétés cinétiques d'un ensemble d'atomes immergés dans un système spécifique.

Est-il possible de mesurer directement les coefficients de transport à partir d'expériences dédiées ? Nous présentons deux expériences capitales qui permettent, dans certains cas d'obtenir la matrice des coefficients de transport pour un alliage binaire (3 coefficients). Tout d'abord, il faut recuire un couple de diffusion de l'alliage binaire ($i.e.$ deux alliage $AB$ de compositions différentes accolés ensemble). Une analyse du profil de diffusion par la méthode de Boltzmann-Matano [204] permet alors d'obtenir le coefficient d'interdiffusion (ou coefficient de diffusion chimique) $\tilde{D}_{AB}$ qui résulte de la diffusion des deux espèces et s'exprime en fonction des coefficients de diffusion intrinsèques d'après la relation de Darken [62] :

$$\tilde{D}_{AB} = [A]\, D_B^I + [B]\, D_A^I, \tag{2.13}$$

avec $[A]$ la concentration en atomes $A$ et $D_A^I$ le coefficient de diffusion intrinsèque de l'espèce $A$ qui exprime la proportionnalité entre le flux net d'atomes $A$ et le gradient de concentration en $A$. En partant

1. En toute rigueur, la force motrice correcte est $\nabla\mu_\beta/T$. Par commodité, nous choisissons d'inclure la variation en température du flux dans le coefficient de transport $L_{\alpha\beta}$. Ainsi, lorsque par la suite nous parlerons de force motrice, ce terme fera référence au gradient de potentiel chimique seul, et les coefficients de transport que nous calculerons seront fonction de la température (ce qui est de toutes les façons le cas puisqu'ils s'expriment en fonction des fréquences de sauts, qui elles dépendent de la température).

de la TPI (Eq. 2.8) et en considérant que les lacunes sont à chaque instant à l'équilibre, on obtient (dans le référentiel du réseau) :

$$\vec{J}_A = -L_{AA}\vec{\nabla}\mu_A - L_{AB}\vec{\nabla}\mu_B = -\left(\frac{L_{AA}}{[A]} - \frac{L_{AB}}{[B]}\right)\phi\vec{\nabla}[A] = -D_A^I\vec{\nabla}[A], \tag{2.14}$$

avec $\phi$ le facteur thermodynamique, $\phi = [A] \times \partial\mu_A/\partial[A] = [B] \times \partial\mu_B/\partial[B]$. En identifiant les coefficients de diffusion intrinsèques dans l'Eq. 2.14 et en les réinjectant dans l'Eq. 2.13, le recuit du couple d'interdiffusion donne accès à une combinaison des $L_{\alpha\beta}$. Deux autres relations sont nécessaires. La première provient de l'expérience de Kirkendall [165], qui a d'ailleurs une importance historique considérable puisque jusqu'au début des années 40, on pensait que la diffusion résultait d'échanges directs entre atomes $A$ et $B$, ou de mécanismes en anneaux. L'expérience de Kirkendall amena une preuve tangible de l'existence du mécanisme lacunaire. Le dispositif est schématisé Fig. 2.3. Initialement, des marqueurs inertes ($i.e.$ qui ne diffusent pas) en molybdène sont placés à l'interface entre le laiton et le cuivre. Après recuit, il semble que les marqueurs se soient rapprochés. Les atomes de zinc migrent plus rapidement que les atomes de cuivre $\left(D_{Zn}^I > D_{Cu}^I\right)$, et comme chacun de ces atomes migre par mécanisme lacunaire $\left(\vec{J}_V = \vec{J}_{Zn} + \vec{J}_{Cu}\right)$ il se produit un flux net de lacunes $(V)$ vers la partie centrale, c'est-à-dire celle qui est riche en espèce rapide. Il y a donc une sur-saturation de lacunes au centre, qui vont s'éliminer sur les puits de défauts ($e.g.$ dislocations), tandis que sur les bords, il y a une sous-saturation de lacunes, ce qui conduit les puits à en créer de nouvelles. Ainsi, on a un déplacement des plans atomiques (création / suppression de sites cristallins) qui produit le mouvement des marqueurs inertes par rapport au plan initial de soudure.

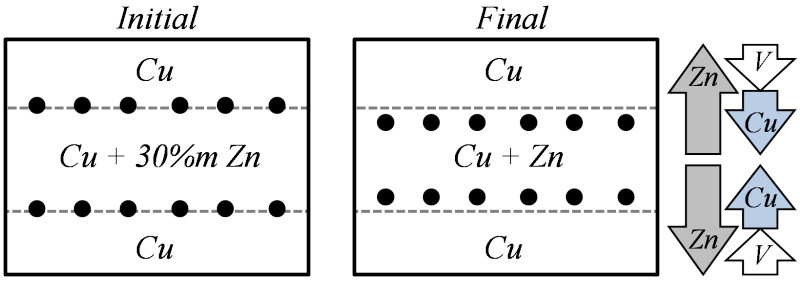



FIGURE 2.3 – Schéma de l'expérience de Kirkendall réalisée en 1942 [165]. A l'instant initial des marqueurs inertes de molybdène (sphères noires) sont placées à l'interface entre le laiton et le cuivre (le plan de soudure initial est représenté en traits pointillés). Après recuit, ces marqueurs se sont rapprochés, témoignant ainsi d'un déplacement du réseau qui résulte du mécanisme lacunaire.

Darken [62] fit une analyse de cette expérience qui permettait de relier la vitesse de Kirkendall, c'est-à-dire la vitesse de rapprochement des marqueurs inertes, à la différence des coefficients de diffusion intrinsèques. Les relations issues de cette analyse furent complétées plus tard par Manning [198] qui y ajouta, dans l'approximation d'alliage aléatoire, l'effet de vent de lacunes. L'expérience de Kirkendall implique que les lacunes soient hors d'équilibre (sans quoi il n'y aurait pas d'élimination/création préférentielle de défauts), ce qui va nécessairement générer un flux de lacunes. Par couplage cinétique, ce "vent de lacune" va générer des flux d'atomes qui ajoutent un terme correctif aux équations initiales de Darken. Nous disposons à ce stade de deux relations entre les coefficients de transport.

C'est à Anthony que l'on doit la première détermination complète des trois coefficients de transport [9]. Son expérience consiste à tremper un échantillon d'aluminium-cuivre (0.21%at) de manière à produire une sursaturation de lacunes. Ces dernières cherchent à s'éliminer en surface et sont bloquées par la couche d'alumine qui s'est formée par oxydation à l'air. Ces lacunes vont donc précipiter pour former des cavités de condensation, entraînant avec elles des atomes de soluté. On parle d'effet Kirkendall inverse car c'est un flux de défauts ponctuels qui donne lieu à un flux d'atomes, alors que dans l'expérience de Kirkendall, un flux d'atomes donne lieu à un flux de défauts ponctuels. En prenant les équations de la TPI (Eq. 2.8) et en supposant que le gradient de potentiel chimique de lacunes est la seule force motrice d'évolution du système, on obtient le rapport entre le flux de cuivre et le flux de lacunes :

$$\frac{J_{Cu}}{J_V} = -\frac{L_{CuCu} + L_{CuZn}}{L_{CuCu} + L_{ZnZn} + 2L_{CuZn}}. \tag{2.15}$$

La mesure du volume des cavités de condensation permet de connaître le nombre de lacunes qui ont précipité, et une analyse de l'augmentation de la concentration de cuivre (par rapport à l'état initial) autour de ces cavités donne accès au nombre d'atomes de cuivre qui ont diffusé à cause du gradient de potentiel chimique de lacunes. Le rapport de ces nombres d'atomes est égal au rapport des flux, ce qui donne une troisième relation entre les coefficients de transport. Malheureusement, l'expérience d'Anthony n'a pu être réalisée que dans les alliages d'aluminium, cuivre et argent, car en dehors de ces cas, la formation de cavités en surface n'est pas favorisée. Ainsi, pour la majorité des alliages binaires, seules deux relations entre les $L_{\alpha\beta}$ sont disponibles d'après les mesures expérimentales, ce qui justifie l'intérêt de chercher à obtenir ces coefficients de manière analytique et/ou par simulation numérique. Les expériences d'électromigration consistent à imposer un champ électrique au matériau et pourraient constituer une autre voix d'approche, car le coefficient de couplage de flux intervient dans l'expression des charges effectives apparentes, elles-même reliées aux flux d'espèces mesurées lors de ce type d'expériences. Cependant, les rapports $L_{\alpha\beta}/L_{\beta\beta}$ ou $L_{\beta\alpha}/L_{\alpha\alpha}$ doivent être connus pour analyser les expériences d'électromigration et ne peuvent pas être directement déduits de ce type d'expérience [129].

L'expérience d'Anthony met particulièrement en avant le phénomène de couplage de flux : un flux de défauts ponctuels (lacunes ou auto-interstitiels) va générer des flux d'atomes. Sous irradiation, la production (par un flux de neutrons, d'électrons ou d'ions) et l'élimination (par recombinaison ou par réaction aux puits : joints de grain, dislocations, surface, cavités) constante de défauts ponctuels génère un flux permanent et stationnaire de ces défauts, et donc des flux permanents d'atomes. Ceci donne lieu aux phénomènes largement étudiés de ségrégation induite sous irradiation (SII) qui sont généralement traités dans le cadre de la TPI (voir l'article de revue [231]). Ces phénomènes sont déjà pressentis au début des années 60. Dans les matériaux contenant des impuretés, le ralentissement des cinétiques de recuit (par rapport au matériau pur) était généralement attribué à la faible mobilité des amas lacune-soluté. Cependant des expériences montraient que dans certains alliages (*e.g.* <u>Al</u>Mg), on observait le comportement inverse, soit une accélération des cinétiques de recuit en présence d'impuretés. Cette accélération fut interprétée et modélisée par une augmentation des fréquences de saut d'une lacune proche des solutés, donnant lieu à la migration d'amas lacunes-solutés [60]. Ceci permettait d'expliquer la ségrégation des impuretés aux joints de grains et aux dislocations, ainsi que la purification des échantillons suite à une succession de cycles de trempes et recuits. Sur le plan industriel, la SII est d'une importance capitale puisqu'elle va expliquer des enrichissement/appauvrissement de certaines espèces chimiques près des puits de défauts qui conduisent à des variations de la microstructure locale, de la résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques du matériau. Ces écarts de concentration locaux n'interviennent que lors de l'irradiation : elles disparaissent si on arrête l'irradiation, ce qui rend bien compte de la nature

cinétique du phénomène. L'étude de la SII doit donc être menée $in\ situ$ ou alors en trempant le matériau suffisamment vite pour figer la microstructure (c'est généralement cette deuxième méthode qui est utilisée). Là encore, on comprend la nécessité de développer des modèles analytiques et numériques fiables qui permettent de prédire les variations de composition locales en fonction de la température et du flux d'irradiation.

Les phénomènes de ségrégation aux joints de grain et en surface de solutés interstitiels dans le fer ont été beaucoup étudiés expérimentalement. La grande majorité de ces travaux se concentrent uniquement sur la contribution thermodynamique de la ségrégation, due à la différence d'énergie de formation du soluté entre le joint de grain et le volume [248, 241, 110, 292, 111, 308]. Il sort de ces expériences que le carbone, l'azote, l'oxygène et le souffre ségrègent au niveau des joints de grains et/ou des surfaces du fer. Cette ségrégation sur les défauts de microstructure est interprétée comme une relaxation des contraintes élastiques d'insertion du soluté dans un site interstitiel octaédrique [110, 292] ou comme une stabilisation de l'interface entre le défaut et le volume [241]. Il semble également que la présence simultanée de plusieurs impuretés puisse modifier les profils de ségrégation, e.g. la présence de souffre empêcherait la ségrégation de l'azote aux joints de grains [292]. Enfin, certaines expériences permettent d'observer la structure cristallographique des solutés en surface et d'estimer les énergies thermodynamiques de ségrégation [111, 308], données qui peuvent être comparées aux données issues des calculs DFT [146, 33, 289]. Jagielski *et al.* ont réalisé des implantations de $^{14}$N et $^{15}$N dans le fer pour étudier la redistribution de l'azote vers la surface [142]. Ils montrent que le transport d'azote est fonction de la concentration de défauts libres créés lors de l'implantation, cette concentration étant elle-même fonction de l'énergie du faisceau d'ions. Ils déduisent de leur expérience que le flux d'azote est dans la même direction que le flux de défauts, ce qui semble indiquer un mécanisme de couplage de flux entre défauts (lacunes ou auto-interstitiels) et atomes d'azotes qui conduirait au phénomène de ségrégation induite sous irradiation. Quelques années plus tôt, Piette *et al.* avaient étudié les profils d'azote en profondeur près de la surface d'un échantillon de fer pur implanté en ions $N^{2+}$ à différentes températures et doses [249]. Les auteurs interprètent ces profils à l'aide d'un modèle numérique, montrant qu'il ne s'agit ni d'un phénomène de ségrégation induite sous irradiation, ni de diffusion accélérée sous irradiation, mais d'un phénomène de précipitation sous irradiation, due à la création de nombreux sites de nucléation de nitrures proche de la surface. Une étude plus approfondie de ces résultats et des modèles employés est nécessaire pour résoudre cette contradiction.

### 2.1.2 Mécanismes de diffusion à l'échelle atomique

L'expérience de Kirkendall a mis en évidence l'existence du mécanisme lacunaire pour les atomes qui occupent les sites substitutionnels. Dans le cadre de nos travaux, les atomes de fer du réseau cubique centré (BCC) migrent par un mécanisme lacunaire schématisé sur la Fig. 2.4 a). Les atomes de carbone (C), azote (N) et oxygène (O) occupent les sites interstitiels octaédriques du réseau BCC et les sites adjacents sont en général inoccupés. Ces atomes peuvent donc migrer directement vers un site vide adjacent par un mécanisme interstitiel direct tel qu'il est schématisé sur la Fig. 2.4 b). Notons que dans un système Fe-$X$ ($X$ = C, N ou O), les solutés $X$ et les atomes de fer ne migrent pas sur le même sous-réseau, et que par conséquent, le flux de lacunes n'est pas directement lié au flux de solutés. Notre étude n'aborde pas les autres mécanismes de diffusion des atomes substitutionnels (interstitiel indirect, dumbell), ainsi que les mécanismes de migration collective (crowdion, anneau, échange direct).

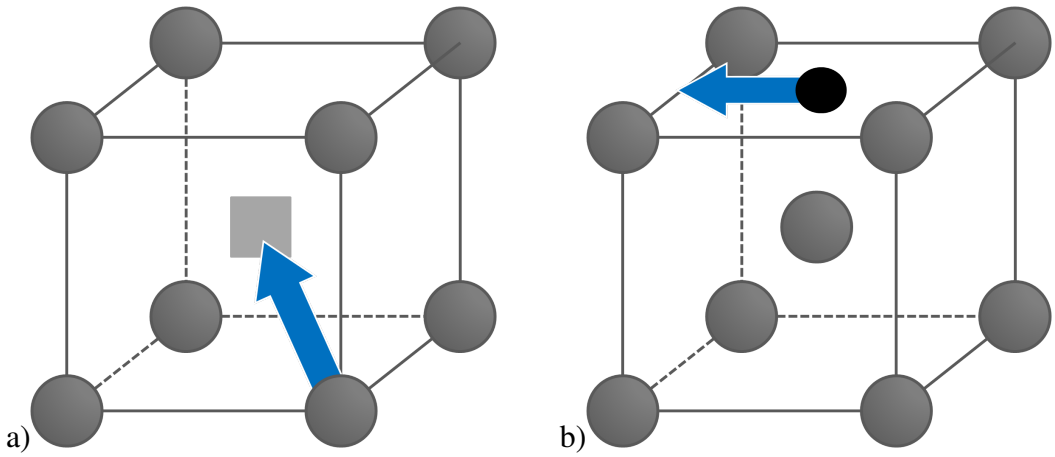



FIGURE 2.4 – a) Schéma représentant le mécanisme de diffusion lacunaire. Un atome de fer s'échange avec un site vide (lacune, représentée par un carré gris) ; b) Schéma représentant le mécanisme de diffusion interstitiel direct. L'atome de soluté (noir) se dirige vers un site inoccupé adjacent.

La description du système sur un réseau découle de la séparation entre deux échelles de temps : d'une part l'échelle de temps correspondant aux vibrations des atomes autour des nœuds atomiques ($\tau_{vib}$), et d'autre part le temps de résidence d'un atome sur un site cristallin avant de sauter vers un autre site ($\tau_{res}$). Si de plus on appelle $\tau_{saut}$ la durée typique de la transition d'un site vers un autre, la description du système sur un réseau est justifiée car en pratique $\tau_{vib} \ll \tau_{res}$ et $\tau_{saut} \ll \tau_{res}$ [6]. Le saut d'un site à un site adjacent se fait en passant par un état de haute énergie (appelé état de transition [82, 309]), ce qui fait apparaître une barrière énergétique à franchir pour réaliser le saut. L'énergie de l'atome sur son site cristallin oscille avec le temps, et la fréquence et l'amplitude de ces oscillations sont fonction de l'énergie thermique $k_B T$ et de la fréquence des vibrations du réseau (phonons). Derrière ces concepts se cache une théorie relativement compliquée qui permet de modéliser ces oscillations d'énergie et la différence d'énergie entre un état stable et un état de transition par une fréquence de saut effective qui donne la probabilité (par unité de temps, encore appelée fréquence de saut) de passer d'un site cristallin vers un site cristallin adjacent [309].

En s'appuyant sur cette description sur réseau, regardons le mouvement d'une lacune dans un métal pur. Cette lacune possède $Z$ voisins avec qui elle peut s'échanger avec des probabilités équivalentes : ainsi la lacune réalise une marche aléatoire sur le réseau cristallin. En 1905, Einstein [80], et von Smoluchowski l'année suivante [311], ont interprété cette marche aléatoire comme une fluctuation de position, ce qui permet de relier à la fois les fluctuations d'équilibre, la fréquence de saut atomique, et le coefficient de diffusion macroscopique. Les grandes étapes de la démonstration sont présentées dans la Ref. [214]. En définissant $\vec{R}_V(\tau)$ comme le vecteur déplacement total d'une lacune au cours d'un intervalle de temps $\tau$ (qui est en réalité une succession de nombreux sauts individuels, $\vec{R}_V(\tau) = \sum_i r_V^i$, où les quantités $r_V^i$ sont vectorielles), la relation d'Einstein-Smoluchowski s'écrit :

$$D_V^* = \frac{\left\langle \vec{R}_V(\tau)^2 \right\rangle}{6\tau}, \tag{2.16}$$

où les crochets $\langle . \rangle$ définissent une moyenne selon la distribution de probabilité $W(X,\tau)$. $W(X,\tau)$ correspond à la probabilité qu'après un temps $\tau$, la projection de $\vec{R}_V(\tau)$ sur un des axe d'un repère cartésien soit égale à $X$.

$$\left\langle \vec{R}_V(\tau)^2 \right\rangle = \left\langle \left( \sum_i r_V^i \right)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \left(r_V^i\right)^2 \right\rangle + \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} r_V^i r_V^j \right\rangle. \tag{2.17}$$

L'indépendance des sauts $i$ et $j$ (marche aléatoire) permet de conclure que le second terme est nul. Supposons que la lacune n'effectue qu'un seul type de saut, de longueur $d_V$, et notons $n_\tau$ le nombre moyen de sauts effectués pendant l'intervalle de temps $\tau$.

$$\left\langle \vec{R}_V(\tau)^2 \right\rangle = \left\langle \sum_i \left(r_V^i\right)^2 \right\rangle = n_\tau d_V^2. \tag{2.18}$$

Posons maintenant $\omega_V$ la fréquence de saut $\left[s^{-1}\right]$ de la lacune vers un de ses $Z$ voisins : $n_\tau = Z\omega_V\tau$. En sachant que pour les réseaux de Bravais cubiques $Zd_V^2 = 6a^2$ avec $a$ le paramètre de maille du réseau, on obtient en combinant les Eqs. 2.16 et 2.18 :

$$D_V^* = a^2\omega_V, \tag{2.19}$$

soit un lien très simple entre le coefficient de diffusion macroscopique de traceur et la fréquence de saut atomique. En mettant en relation l'Eq. 2.19 et l'expression phénoménologique 2.5, on voit que le préfacteur de diffusion et l'énergie d'activation sont principalement déterminés par la fréquence de saut atomique $\omega$.

Une expression similaire à l'Eq. 2.16 a été établie par Allnatt dans les années 80 pour exprimer les coefficients d'Onsager à partir des fluctuations d'équilibre [5].

$$L_{\alpha\beta} = \lim_{\tau\to\infty} \frac{\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau) \right\rangle}{6N_s\Omega_{at}k_BT\tau}, \tag{2.20}$$

avec $N_s$ le nombre total de sites cristallographiques du système et $\Omega_{at}$ le volume atomique. La limite $\tau \to \infty$ est simplement là pour préciser que la moyenne doit être effectuée sur un temps suffisamment long. Rappelons que les coefficients d'Onsager décrivent un système dans son ensemble, ainsi, si on note $\alpha_k$ l'atome d'espèce $\alpha$ numéroté $k$ :

$$\Delta\vec{R}_\alpha(\tau) = \sum_k \vec{R}_{\alpha_k}(\tau) = \sum_k \sum_i r_{\alpha_k}^i. \tag{2.21}$$

Dans la limite infiniment diluée ($i.e.$ les atomes de type $\alpha$ n'interagissent pas entre eux), on retrouve :

$$L_{\alpha\alpha} = \frac{D_\alpha^*}{N_s\Omega_{at}k_BT}. \tag{2.22}$$

.

Les relations 2.16 et 2.20 ont une importance capitale pour les simulations numériques puisqu'elles sont capables de relier les fluctuations de position (que l'on sait mesurer très facilement) aux coefficients de diffusion et de transport. Notons que dans l'Eq. 2.17, le second terme est en général non nul, et résulte des corrélations cinétiques, $i.e.$ de la relation entre les sauts successifs.

### 2.1.3 Corrélations cinétiques

Dans le paragraphe précédent, nous avons cherché à établir le coefficient de diffusion d'une lacune dans une matrice d'atomes $A$. Considérons maintenant le coefficient de diffusion de traceur d'un atome $A^*$ dans une matrice d'atomes $A$. $A$ et $A^*$ sont en tout point semblables, $A^*$ est simplement repéré par rapport aux autres atomes. La Fig. 2.5 montre deux exemples de trajectoires d'un atome de traceur proche d'une lacune. Suite à un premier échange lacune/traceur $(a \to b)$, la lacune peut, et ce de manière équiprobable, s'échanger avec un de ses voisins. Si elle s'échange avec le traceur, elle annule son saut précédent $(b \to c)$. Dans les autres cas, la lacune s'éloigne du traceur $(b \to e)$. Si une autre lacune arrive, ou si la lacune initiale revient vers le traceur après un certain nombre de sauts, le traceur peut continuer d'avancer $(e \to f)$. Ainsi, pour les deux trajectoires proposées dans la Fig. 2.5, $(a \to b \to c \to d)$ et $(a \to b \to e \to f)$, la diffusion du traceur ne se fait pas avec la même efficacité, et ces trajectoires n'ont pas la même probabilité de se réaliser, d'où l'existence de corrélations cinétiques.

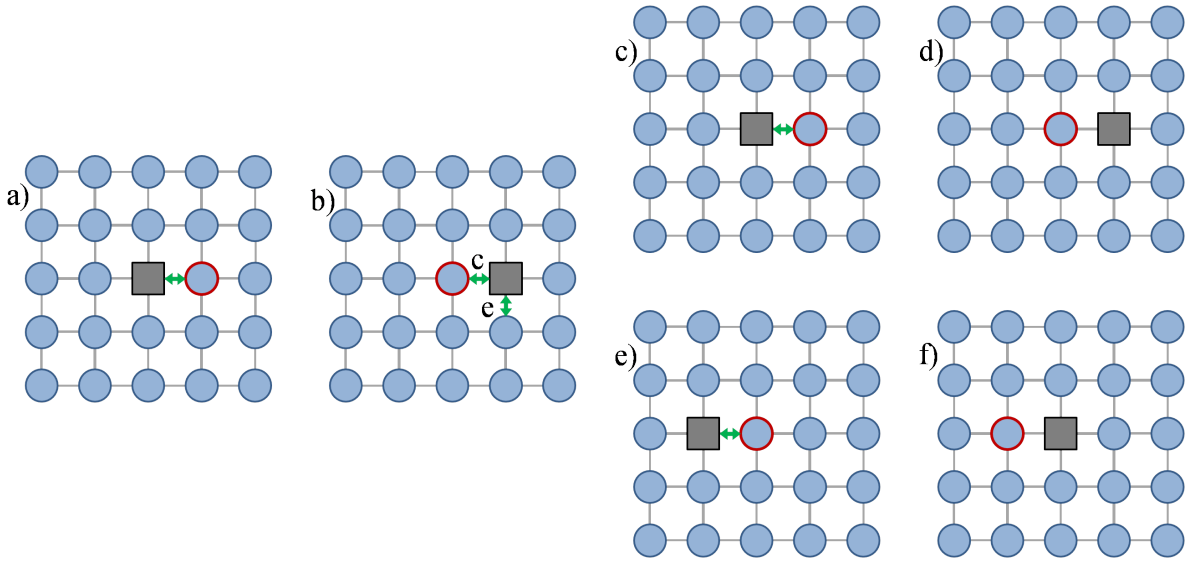



FIGURE 2.5 – Exemple sur un réseau carré bi-dimensionnel de trajectoires de diffusion impliquant une lacune (carré gris) et un atome de traceur (cercle rouge). La lacune dans le schéma $e)$ peut être soit la lacune du schéma $b)$ qui a entre temps effectué un certain nombre de sauts, soit une autre lacune. En comparant les schémas $d)$ et $f)$, on note la différence d'efficacité des deux trajectoires concernant la diffusion de l'atome de traceur.

La fréquence d'échange de la lacune avec le traceur ou un atome de matrice étant équivalente, les corrélations cinétiques sont dans ce cas purement géométriques, dépendant seulement du réseau cristallin. Soulignons que dans le cas présenté, la lacune a un mouvement non-corrélé, tandis que le traceur a un mouvement corrélé. Ainsi, d'après l'Eq. 2.19 pour le coefficient de diffusion de la lacune, on peut écrire celui du traceur comme :

$$D^*_{A^*} = f_0 \, [V] \, a^2 \omega_V . \tag{2.23}$$

$f_0$ est le coefficient de corrélation $(f_0 \leq 1)$ et la concentration de lacunes apparaît car un atome de traceur a besoin d'une lacune pour se déplacer. Certaines valeurs de $f_0$, calculées pour la première fois par Compaan et Haven [53], sont proposées dans le Tableau 2.1.

| Réseau | BCC | FCC | HCP (// plan basal) | HCP ($\perp$ plan basal) |
|---|---|---|---|---|
| $f_0$ | 0.72722 | 0.78146 | 0.78121 | 0.78146 |

TABLE 2.1 – Exemples de coefficients d'auto-corrélation, qui sont uniquement fonctions de la géométrie du réseau [181].

Dans le cas plus général où on remplace l'atome de traceur par un soluté $B$ différent des atomes de matrice $A$, les corrélations cinétiques vont dépendre de la géométrie du réseau, mais également des différentes fréquences d'échange lacune/soluté et lacune/atome de matrice. L'estimation des corrélations cinétiques devient alors un réel défi mathématique.

Les effets de corrélation dans les solides ont été mis en avant pour la première fois en 1951 par Bardeen et Herring [16]. En 1955 Lidiard [190] mit au point la méthode de la paire qui avait pour but d'évaluer le flux net d'atomes entre plans consécutifs et les effets de corrélations associés. Elle n'est cependant valable que pour les alliages dilués. Une évaluation plus rigoureuse des effets de corrélation nécessitait de prendre en compte des trajectoires complètes d'atomes. Dans ce sens, Compaan et Haven [53] et Le Claire et Lidiard [180] ont prouvé qu'il était suffisant de connaître les effets de corrélations entre deux sauts consécutifs, et qu'une relation de récurrence permettait d'intégrer ces corrélations sur des trajectoires plus importantes. De cette manière, la méthode de matrice de transition pour les marches aléatoires a pu être développée. Elle sera reformulée par Howard en 1966 [132].

Puis l'on s'attaqua aux corrélations cinétiques à trois corps, *i.e.* avec un élément extérieur agissant sur le couple {lacune $V$, atome de traceur $A^*$} ou {lacune $V$, atome de soluté $B$} considéré jusqu'alors. Ce troisième élément est typiquement une impureté substitutionnelle (système $\{V, A^*, B\}$ dans une matrice $A$) ou une seconde lacune (système $\{V, V, A^*\}$ dans une matrice $A$). L'étude des impuretés permettait de relier ces calculs à l'effet d'accroissement de diffusion du solvant par les solutés grâce à l'extension des fameux modèles à $n$ fréquences de sauts déjà introduits par Lidiard en 1955 [190] ($n$ dépend du réseau cristallographique considéré et de la diversité des fréquences de saut autour du soluté, *cf.* la revue de Le Claire [182]). Au premier ordre, l'accélération de diffusion par les solutés (concentration $[s]$) est reliée à au coefficient de diffusion par la formule :

$$D^*_\alpha([s]) = D^*_\alpha(0)\,(1 + b\,[s]), \tag{2.24}$$

où $D^*_\alpha([s])$ est le coefficient de diffusion de l'espèce $\alpha$ dans un matériau contenant une concentration $[s]$ de solutés et $b$ est le facteur d'accroîssement de la diffusion (positif ou négatif) qui est obtenu expérimentalement par mesure de coefficients de diffusion de traceur dans des matériaux contenant différentes concentrations de solutés. Ces coefficients d'accroissement de la diffusion (pour le soluté ou le solvant) peuvent être reliés à différents paramètres microscopiques, *e.g.* l'énergie de liaison lacune-soluté [173, 85]. Pour le réseau BCC, le modèle à 6 fréquences de sauts schématisé sur Fig. 2.6 est un des plus simples, et l'expression du coefficient de corrélation associé est fonction des différents rapports de fréquences.

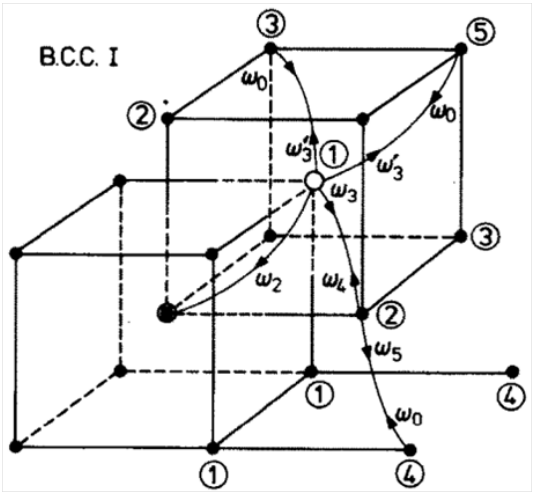



FIGURE 2.6 – Exemple de modèle à 6 fréquences de saut pour le calcul du coefficient de diffusion en présence d'une impureté dans un métal BCC. Dans cet exemple où la lacune est en blanc et le soluté en noir (position 0), les $1^{ers}$ et $2^{nds}$ nn sont différentiés. Le modèle plus simple où on ne différencie que la configuration lacune-soluté $1^{ers}$ nn de la configuration dissociée, est un modèle à 3 fréquences de saut ($\omega_3 = \omega_{3'}$ et $\omega_4 = \omega_5 = \omega_0$). Figure reproduite d'après la Réf. [182].

Ce type de modèle à $n$ fréquences de sauts est encore largement utilisé aujourd'hui car il donne rapidement accès à une estimation des coefficients de corrélation et se combine facilement avec les calculs DFT de barrières de migration (*e.g.* [218]).

Koiwa [171] appliqua en 1974 des concepts de temps moyen de premier passage pour estimer la constante de diffusion apparente d'impuretés interstitielles piégées sur des impuretés substitutionnelles. La nouveauté par rapport aux études précédentes était de considérer une variation de l'énergie de col pour la fréquence d'échappement du piège. D'après Koiwa, cette variation d'énergie de col invalide l'hypothèse d'équilibre local entre les populations libres et piégées. Au fil des ans, d'autres méthodes mathématiques sont apparues pour calculer analytiquement les effets de corrélations dans des systèmes dilués plus ou moins compliqués, par exemple les méthodes intégrales [225, 27, 172, 34, 35], la marche aléatoire en temps continu (CTRW [2], [121, 122]), la théorie de la réponse linéaire [3, 4] ou encore le champ-moyen auto-cohérent (SCMF, [232]). Cette dernière technique a été utilisée dans notre étude et sera largement présentée dans la Sec. 2.2.

Les alliages concentrés sont *a priori* plus compliqués à traiter car l'environnement d'un atome qui migre est en constante évolution. Manning fut le premier à proposer une solution à ce problème, avec le modèle d'alliage aléatoire [197], utilisé notamment pour l'analyse de l'effet Kirkendall. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction thermodynamique entre les atomes de l'alliage, ni entre ces atomes et la lacune. La fréquence de saut de la lacune est donc une fréquence de saut moyenne qui dépend de

2. Cette technique de "continuous-time random walk" s'appuie sur les développements mathématiques autour des problèmes de marche aléatoire [121, 122]. Elle permet de traiter des corrélations entre sauts au-delà des premiers voisins, ce qui était indispensable pour expliquer la diffusion de l'hydrogène dans les métaux à haute température : l'hydrogène, en s'insérant en site interstitiel dans la matrice, provoque une déformation locale du réseau. Or il diffuse très vite, et sa fréquence de saut est en réalité supérieure à la fréquence des vibrations du réseau qui détermine l'échelle de temps caractéristique de la relaxation des positions atomiques. Ces propriétés de diffusion particulières de l'hydrogène rendent son mouvement non seulement corrélé dans l'espace, mais également corrélé dans le temps. Cet exemple a simplement pour but de donner un aperçu de la richesse et de la diversité des problèmes de calculs de corrélations cinétiques.

la concentration nominale de l'alliage. Par contre, les atomes diffusent avec une fréquence propre à leur espèce, et cela génère des corrélations cinétiques, non seulement pour les atomes mais également pour la lacune. Dans cette représentation de l'alliage, Manning parvient également à fournir des expressions des coefficients de transport (y compris des coefficients extra-diagonaux, bien qu'ils soient toujours positifs dans la théorie de Manning) qui ne dépendent que des coefficients de diffusion de traceurs [198]. Ces relations sont très utiles et facilement utilisables par la communauté expérimentale. Moleko *et al.* ont raffiné les expressions de Manning en utilisant une formulation auto-cohérente de la réponse linéaire des fonctions de corrélation, ce qui permet de considérer différentes fréquences d'échappement pour chaque composant [221]. Une méthode alternative et plus précise est la méthode de probabilité de chemin (PPM pour path probability method) développée par Kikuchi en 1966 [161, 163, 261, 77]. L'idée est de construire une fonction de partition des différents chemins cinétiques qui relient deux configurations du système. À chaque chemin est associée une énergie liée à la barrière de migration de ce chemin, ainsi qu'une entropie qui correspond au nombre de chemins d'énergie équivalente. Dans le même esprit que la CVM pour le calcul de moyennes thermodynamiques, une procédure de minimisation de l'énergie libre de chemin ainsi construite permet d'obtenir un chemin moyen. Dans la PPM, la minimisation se fait par rapport aux probabilités de transitions entre deux sites, tandis qu'elle se fait par rapport aux probabilités d'occupation dans la CVM. Il a été montré que dans le cas d'interactions thermodynamiques de paires premiers voisins et de variables de transition associées à des sites premiers voisins uniquement, la PPM donne formellement les même équations cinétiques que le SCMF, également applicable aux alliages concentrés [227]. Contrairement à la PPM, le SCMF a l'avantage d'opérer une distinction claire des variables thermodynamiques et des variables cinétiques, et les deux peuvent dès lors être décrites avec des approximations différentes [228]. Précisons que ces deux méthodes (PPM et SCMF) ne se réduisent pas à un calcul de corrélations cinétiques, mais fournissent des expressions formelles de la matrice d'Onsager complète.

### 2.1.4 Mobilités d'amas

La communauté a commencé à s'intéresser à la mobilité des amas à travers la caractérisation des propriétés des bilacunes. La grande question était de savoir quelle était la concentration de bilacunes à haute température, et surtout quelle influence ces bilacunes pouvaient avoir sur les cinétiques de recuit. Dienes *et al.* ont identifié 5 comportements possibles du système, en fonction de l'énergie de liaison entre lacunes, de leurs mobilités, des concentrations initiales et de la température de trempe [67]. Leur modèle fait apparaître des cinétiques qui, à cause de la présence des bilacunes, ne sont plus des fonctions linéaires de la concentration totale de lacunes dans le système. L'effet des bilacunes sur le coefficient de diffusion des atomes de la matrice continue d'ailleurs de susciter l'intérêt dans divers matériaux, par exemple le silicium [41] et plus récemment l'alliage ordonné Mo-Ta [318]. Dans les années 60, Flynn proposa une expression générale, largement utilisée depuis, permettant d'évaluer le coefficient de diffusion effectif d'une espèce $\alpha$ en solution solide capable de diffuser sous la forme d'amas de taille $n$, de concentration $[\alpha_n]$ et de coefficient de diffusion $D_{\alpha_n}$ [92] :

$$D_\alpha^{eff} = \frac{\sum_n n\,[\alpha_n]\,D_{\alpha_n}}{\sum_n n\,[\alpha_n]}. \tag{2.25}$$

Mehrer exprima le coefficient de diffusion d'un atome de traceur en présence d'une bilacune comme une moyenne des fréquences de sauts possibles [212], s'inspirant ainsi de l'Eq. 2.25 mais réalisant la somme non pas sur différents amas, mais sur différentes configurations d'un même amas. Les potentiels

inter-atomiques de l'époque mettait en avant un mécanisme de diffusion qui passait par 3 configurations de la bilacune dans un réseau BCC : $1^{ères}$, $2^{ndes}$ et $4^{èmes}$ nn ($3^{èmes}$, $4^{èmes}$ et $10^{èmes}$ nn dans nos notations de la Fig. 1.5). Le coefficient de diffusion de traceur ainsi obtenu était alors pondéré par un facteur de corrélation obtenu avec la méthode de la matrice de transition.

Djurabekova *et al.* [70] ont réalisé des simulations Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique (AKMC) de la migration d'une bilacune dans le fer [3]. Rappelons que la nature stochastique de la méthode AKMC en fait une méthode de choix pour traiter les marches aléatoires et étudier les corrélations cinétiques. Ils montrent ainsi que le mécanisme de diffusion prépondérant ne correspond pas à des échanges entre les configurations les plus stables thermodynamiquement. Cette conclusion souligne l'importance des variations locales d'énergies de col ce qui implique d'une part de calculer avec autant de précision que possible les barrières cinétiques, et d'autre part de prendre en compte la multitude de chemins cinétiques de migration. À ce propos, Belova *et al.* ont publié une série d'articles visant à vérifier certains des modèles analytiques de calcul des coefficients de corrélations dans différents cas, en réalisant les simulations AKMC correspondantes (*e.g.* [26, 25]). Ces études permettent de justifier la nécessité d'utiliser des méthodes plus complexes et précises (*i.e.* qui évitent autant que possible de réduire l'espace des chemins cinétiques possibles) pour obtenir une évaluation correcte des corrélations cinétiques et donc des coefficients de transport (*e.g.* PPM, SCMF).

Plus la taille des amas augmente, plus les chemins cinétiques sont nombreux, et plus les variations locales des énergies de col sont difficiles à estimer. La mesure de coefficients de diffusion effectifs pour ces amas nécessite généralement d'employer des méthodes numériques relativement lourdes, *e.g.* les méthodes basées sur les réseaux neuronaux (dans Fe-$V$-Cu [43]) ou la méthode kinetic-ART (dans Fe-$V$ [39]). L'intérêt principal de ces méthodes est de prendre en compte des mécanismes de migration plus complexes que le simple saut $1^{er}$ nn de la lacune.

### 2.1.5 Interaction lacunes-solutés et conséquences sur les propriétés cinétiques

Dans les années 70, Irmer *et al.* ont mis en évidence une variation linéaire du préfacteur d'auto-diffusion du fer avec la concentration en impuretés (C et O) dans des mono-cristaux de fer-alpha [137]. Ils concluent donc à une accélération du coefficient de diffusion des atomes de fer en présence d'impuretés, sans toutefois observer de modification de l'énergie d'activation (*cf.* Tableau 2.2). Leur modèle s'appuie sur le fait que les lacunes sont soit libres, soit associées à une impureté, et le coefficient d'auto-diffusion du fer contient donc deux contributions :

$$D^*_{Fe}([X]) = D^*_{Fe}(0)\left(1+\delta\,[X]\exp\left(\frac{E^{bt}(VX)}{k_BT}\right)\right), \tag{2.26}$$

où $D^*_{Fe}([X])$ est le coefficient d'auto-diffusion du fer dans une matrice contenant une concentration d'impuretés $[X]$, $E^{bt}(VX)$ est l'énergie de liaison de la paire $VX$, et $\delta$ est le rapport entre le préfacteur de diffusion d'une lacune isolée et celui d'une paire $VX$. Irmer *et al.* expliquent les résultats du Tableau 2.2 avec l'argument qualitatif suivant : à basse température, la forte énergie de liaison entre $V$ et $X$ implique que $\delta\,[X]\exp\left(E^{bt}(VX)/k_BT\right) \gg 1$ et $D^*_{Fe}([X])$ se réduit donc au second terme du membre

3. Précisons cependant qu'il y a deux façons de mesurer un coefficient de transport au cours d'une simulation AKMC : soit en utilisant la formule d'Allnatt qui se base sur les fluctuations d'équilibre du système (Eq. 2.20), soit en imposant un gradient de potentiel chimique entre les deux extrémités de la boîte de calcul et en mesurant les flux d'atomes au travers d'un plan normal au gradient de potentiel chimique imposé. Les deux mesures sont équivalentes uniquement pour un gradient de potentiel chimique faible, car l'Eq. 2.20 n'est plus valable en dehors de ce cadre, *e.g.* [118].

de droite, d'où une énergie d'activation constante et une variation du préfacteur linéaire avec $[X]$. L'Eq. 2.26 est cependant discutable, tant au niveau de ses composantes thermodynamiques (concentration des paires $VX$) qu'au niveau de ses composantes cinétiques (coefficient de diffusion d'un traceur de fer en présence d'une paire $VX$). Une réinterprétation quantitative de ces expériences serait donc souhaitable pour clarifier l'origine physique de ces observations.

| | $[\mathrm{C}]/[\mathrm{C}]_{\mid FeIII}$ | $[\mathrm{O}]/[\mathrm{O}]_{\mid FeIII}$ | $Q_{Fe}$ - $[eV/at]$ | $D_0$ - $[cm^2/s]$ |
|---|---|---|---|---|
| Fe I | 15 | 8 | 2.73 | 8.56 |
| Fe II | 1 | 4 | 2.66 | 1.67 |
| Fe III | 1 | 1 | 2.66 | 0.22 |

TABLE 2.2 – Variation du préfacteur de diffusion et de l'énergie d'activation de traceurs de fer dans des mono-cristaux de ferrite de différentes puretés [137]. Les concentrations d'impuretés C et O sont données relativement à l'échantillon le plus pur (Fe III) pour lequel ces concentrations ont été mesurées par analyse d'activation de photons : $[\mathrm{C}]_{\mid FeIII} = 4.67 \pm 3.27$ appm et $[\mathrm{O}]_{\mid FeIII} = 24.5 \pm 17.5$ appm. Les valeurs de l'énergie d'activation $Q_{Fe}$ et du préfacteur de diffusion $D_0$ sont issues d'un ajustement arrhénien des données obtenues pour des températures comprises entre 1051 et 1174 K.

D'ailleurs, ces résultats s'opposent aux idées largement répandues de piégeage des lacunes par les solutés [307, 288, 199]. Par exemple, Hashimoto *et al.* ont mesuré les vitesses de croissance de boucles de dislocations dans des échantillons de fer (irradiés aux électrons) de différentes puretés, et ont ensuite cherché à reproduire ce comportement avec des équations de cinétique chimique homogène [120]. Ils en concluent que l'énergie d'activation correspondant à la migration des atomes de fer augmente avec le présence des impuretés C et N si ces derniers sont présents à des concentrations de l'ordre de 100-1000 appm.

L'opposition tient plus à un manque de précision du cadre d'analyse qu'à un désaccord physique fondamental : par exemple, la majorité de ces études de coefficients de diffusion effectifs des lacunes en présence d'impuretés ne discutent pas la nature conservative ou non-conservative des espèces lacunes. En effet, McLellan explique que les impuretés du matériaux augmentent la concentration totale de lacunes par rapport au matériaux pur [209], phénomène que nous avons largement discuté au chapitre précédent (§ 1.4.3). Ce raisonnement implique qu'à l'équilibre thermique, la présence des impuretés ne peut générer qu'une augmentation du coefficient de diffusion effectif des atomes de fer, car la concentration de lacunes isolées est la même que dans le fer pur, et les lacunes liées aux impuretés sont potentiellement mobiles. Pour McLellan, l'accroissement de la diffusivité des atomes de fer dans l'austenite en présence de carbone n'est cependant pas due à la création de paires $V$C mobiles mais à une modification de l'énergie de formation des lacunes et de leur énergie de migration dans le métal pur, causées par la dilatation homogène du réseau qui résulte de l'insertion d'une concentration suffisante de solutés [209]. Il est alors clair que les mesures de coefficients de diffusion effectifs cachent une variété de phénomènes, ce qui les rend difficiles à interpréter. Il est donc nécessaire de disposer de modèles analytiques précis de ces phénomènes. McLellan *et al.* poursuivent leur travail et proposent un modèle de diffusion à $n$ fréquences de sauts pour la diffusion des solutés interstitiels à proximité d'une lacune [211]. Cette étude théorique de l'effet des solutés interstitiels sur la diffusivité des atomes de la matrice prend en compte les paires $V$C mais également les amas $V\mathrm{C}_2$. Malgré un calcul un peu plus poussé de la mobilité des amas, ils

ne modifient pas leurs conclusions précédentes et estiment que l'effet majoritaire des solutés interstitiel est indirect, à savoir une baisse de l'énergie de formation des lacunes libres par dilatation locale de la matrice. Dans les deux cas, la présence des solutés génère une augmentation du coefficient de diffusion des atomes de matrice, et jamais une diminution.

Avec le développement des techniques de simulation numériques, les modèles analytiques ont été un peu abandonnés au profit de la mesure des coefficients de diffusion via la formule d'Einstein (Eq. 2.16), par exemple lors d'une simulation AKMC [191] ou de dynamique moléculaire si les barrières de migration sont faibles [291]. Les modèles des dernières années supposent souvent que les amas sont immobiles à cause de la forte énergie de liaison qu'il y a entre leurs constituants [99, 154], et ce malgré des exemples d'amas qui migrent plus facilement que les monomères, par exemple $V_3$ dans le fer-$\alpha$ [98, 97], $C_2$ dans le fer-$\gamma$ [24] ou encore les précipités de Cu dans le fer-$\alpha$ [278]. La mobilité des amas lacune-carbone a cependant été mesurée dans certains cas en s'appuyant sur les potentiels empiriques existants pour ce système. Tapasa *et al.* ont comparé le nombre de sauts de migration et de dissociation d'une paire $V$C à haute température (800 K $< T <$ 1200 K) [291]. D'après leurs mesures, les paires $V$C ont une faible mobilité et un faible taux de dissociation (comparé à l'énergie de migration d'un monomère de carbone isolé), ce qui justifie de les traiter comme des pièges immobiles. Kabir *et al.* [155] ont ensuite calculé en utilisant un potentiel empirique [177] des chemins de migration pour l'amas $VC_2$, le seul qui, selon eux, soit statistiquement abondant. Cet amas a une très forte énergie de migration, et est donc considéré immobile. Les auteurs prédisent alors une diminution du coefficient d'auto-diffusion du fer lorsque la concentration en carbone augmente : il semble donc que le travail de McLellan *et al.* [209, 211] et notamment la nécessité de traiter les lacunes d'équilibre comme une espèce non-conservative ait été oublié. De plus, on sait que la mobilité d'une espèce est très sensible aux variations locales d'énergie de col, et cette constatation s'étend évidemment à la mobilité des amas. De ce fait, une comparaison systématique des chemins cinétiques calculés en potentiels empiriques et en DFT semble nécessaire pour s'assurer de la bonne prédiction des mobilités d'amas mesurées en dynamique moléculaire [291, 155].

Les recherches sur ce sujet se sont principalement portées sur les interactions entre lacunes et atomes de C. Récemment, Shang *et al.* ont réalisé des calculs DFT d'énergie de migration de l'oxygène dans la ferrite en présence et en l'absence de lacunes dans le matériau, afin de les comparer aux mesures issues d'expériences de cinétiques d'oxydation interne dans les alliages FeSi et FeAl [271]. Cette étude est cependant limitée car elle considère d'une part que les lacunes sont immobiles, et d'autre part que la migration des atomes d'oxygène n'est affectée que dans le voisinage immédiat de la lacune (*i.e.* pour des sauts de $1^{ers}$ nn à $2^{nd}$ nn).

### 2.1.6 Bilan de l'étude bibliographique

La caractérisation des propriétés cinétiques d'un système peut donc être construite à partir des propriétés cinétiques élémentaires de ses constituants (fréquences de saut). Les modèles analytiques existant permettent de traiter les solutions solides très diluées (interactions entre deux composants au maximum) ou les alliages concentrés. L'étude de concentrations intermédiaires (quelques constituants en interaction) est primordiale pour la caractérisation des solutions solides, puisque ce cas correspond en réalité à celui des amas. La tendance actuelle est d'étudier ces amas en ayant recours aux simulations numériques, qui permettent d'obtenir des coefficients de diffusion effectifs, et des temps de vie d'amas (*e.g.* [43]). Cependant, ces simulations sont difficilement réalisables sur les systèmes où le paysage énergétique est très hétérogène, typiquement les système Fe-$V$-$X$ ($X$ = C, N ou O) pour lesquels il y a de très fortes énergies de liaison entre lacunes et solutés interstitiels. De plus, la définition d'un amas reste floue, et est

souvent réduite à sa définition thermodynamique. Il apparaît donc nécessaire de développer et d'utiliser différemment les méthodes analytiques existantes : cela permettrait d'une part d'éviter les problèmes de piégeage numérique rencontrés lors des simulations, et d'autre part d'avoir une vision précise des amas et des mécanismes de diffusion associés, et non un simple coefficient de diffusion effectif.

## 2.2 Méthodes : Champ-moyen auto-cohérent (SCMF)

La méthode de champ-moyen auto-cohérent (SCMF, pour Self-Consistent Mean Field en anglais) permet de calculer les coefficients de transport d'un système à partir d'une description à l'échelle atomique des mécanismes de saut et des fréquences de saut associées. La formulation originale de cette méthode [232] permet de traiter la diffusion substitutionnelle suivant un mécanisme lacunaire. Une partie de notre travail a consisté à étendre cette méthode à un système contenant à la fois de la diffusion substitutionnelle (mécanisme lacunaire) et interstitielle (mécanisme interstitiel direct). Il apparaît donc nécessaire de résumer ici les grands principes de ce calcul.

Soit un système entièrement défini par son vecteur de configuration **n** dont les composantes sont les nombres d'occupation de sites $n_i^\alpha$ (vaut 1 si le site $i$ est occupé par l'espèce $\alpha$ et 0 sinon) :

$$\mathbf{n} = \left\{ n_i^\alpha, n_i^\beta, \ldots, n_j^\alpha, n_j^\beta, \ldots \right\}, \tag{2.27}$$

Soit $P_0$ la probabilité d'équilibre d'une configuration **n**, donnée par son poids de Boltzmann :

$$P_0(\mathbf{n}) = \exp\left[ \left( \Omega + \sum_\alpha \mu_\alpha \sum_i n_i^\alpha - H(\mathbf{n}) \right) / k_B T \right], \tag{2.28}$$

où $\Omega$ est une constante de renormalisation imposée par la condition $\sum_{\mathbf{n}} P_0(\mathbf{n}) = 1$ ; $\mu_\alpha$ est le potentiel chimique correspondant à l'espèce chimique $\alpha$ ; $k_B$ est la constante de Boltzmann ; $T$ est la température ; $H(\mathbf{n})$ est l'Hamiltonien du système qui représente les interactions entre atomes en fonction de leurs occupations respectives. D'après la théorie des développements en amas (Cluster Expansion method [259]), la forme générale de cet Hamiltonien sur réseau qui ne dépend que de la configuration du système s'écrit :

$$H(\mathbf{n}) = \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \varepsilon_i^\alpha + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \varepsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} + \cdots, \tag{2.29}$$

où $\varepsilon_i^\alpha, \varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}, \varepsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ représentent respectivement les interactions thermodynamiques à 1, 2 et 3 corps.

Le but du SCMF est d'obtenir les coefficients de transport, donc le lien de proportionnalité entre les flux d'espèces et les forces motrices pour la diffusion, dans le cadre de la TPI. Il faut donc imposer un gradient de potentiel chimique au système et calculer les flux qui en résultent. Afin de rester dans le cadre de la TPI, le système doit rester proche de son état d'équilibre, et le gradient de potentiel chimique doit donc être suffisamment faible. Dans cette situation, Vaks proposa de représenter le système par un Hamiltonien effectif, permettant de rendre compte de l'écart à l'équilibre [303]. En poussant cette idée un peu plus loin, Nastar décrivit la probabilité hors d'équilibre $P(\mathbf{n}, t)$ d'une configuration par le produit de deux probabilités, la probabilité d'équilibre $P_0(\mathbf{n})$ et un écart par rapport à cette probabilité, que l'on note $\delta P(\mathbf{n}, t)$, qui est *a priori* fonction du temps [227].

$$P(\mathbf{n}, t) = P_0(\mathbf{n}) \times \delta P(\mathbf{n}, t), \tag{2.30}$$

avec :

$$\delta P(\mathbf{n},t) = \exp\left[\left(\delta\Omega(t) + \sum_i \sum_\alpha n_i^\alpha \delta\mu_i^\alpha(t) - h(\mathbf{n},t)\right)/k_B T\right], \tag{2.31}$$

où $\delta\Omega(t)$ est simplement donnée par la condition de normalisation $\sum_{\mathbf{n}} P(\mathbf{n}) = 1$ ; le potentiel chimique $\delta\mu_i^\alpha(t)$ défini l'écart au potentiel chimique d'équilibre de l'espèce $\alpha$ sur le site $i$ à l'instant $t$ ; $h(\mathbf{n},t)$ est une fonction que l'on appelle Hamiltonien effectif et qui exprime les conséquences d'un gradient de potentiel chimique sur les probabilités de chaque configuration $\mathbf{n}$. L'Hamiltonien effectif $h(\mathbf{n},t)$ a une structure mathématique semblable à celle de l'Hamiltonien thermodynamique $H(\mathbf{n})$, à savoir un polynôme du vecteur de configuration $\mathbf{n}$ (Eq. 2.29). Les ordres respectifs des deux polynômes sont cependant indépendants et potentiellement différents. Le terme linéaire en probabilité d'occupation de site sera omis car il se confondrait avec le potentiel chimique d'excès $\delta\mu_i^\alpha(t)$ dans l'Eq. 2.31. Les interactions thermodynamiques $\varepsilon_{ij}^{\alpha\beta}, \varepsilon_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}$ sont quant à elles remplacées par des interactions cinétiques $\nu_{ij}^{\alpha\beta}(t), \nu_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(t)$ qui sont dépendantes du temps et rendent compte de l'écart aux distributions d'équilibre. En l'absence de gradient de potentiel chimique, ces interactions deviennent nulles (de même que $\delta\Omega(t)$ et l'ensemble des $\delta\mu_i^\alpha(t)$).

$$h(\mathbf{n},t) = \frac{1}{2!}\sum_{i,j}\sum_{\alpha,\beta} n_i^\alpha n_j^\beta \nu_{ij}^{\alpha\beta}(t) + \frac{1}{3!}\sum_{i,j,k}\sum_{\alpha,\beta,\gamma} n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \nu_{ijk}^{\alpha\beta\gamma}(t) + \cdots. \tag{2.32}$$

L'interprétation physique de ces interactions cinétiques sera donnée plus tard, mais il convient d'ores et déjà de préciser qu'elles contiennent toute l'information liée aux corrélations cinétiques (d'où leur nom), et qu'il s'agit des inconnues du problème.

Notre étude s'intéressant au régime stationnaire qui s'installe sous un gradient de potentiel chimique fixé, les grandeurs intervenant dans les Eqs. 2.31 et 2.32 sont elles aussi stationnaires, $i.e.$ elles perdent leur dépendance temporelle. La stationnarité du système est définie par la stationnarité de sa fonction de probabilité :

$$\forall \mathbf{n},\ \frac{dP(\mathbf{n},t)}{dt} = 0. \tag{2.33}$$

Le lien avec l'échelle microscopique est fait au travers de l'équation maitresse d'évolution de la probabilité $P(\mathbf{n},t)$ :

$$\frac{dP(\mathbf{n},t)}{dt} = \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} \left[W(\tilde{\mathbf{n}} \to \mathbf{n}) P(\tilde{\mathbf{n}},t) - W(\mathbf{n} \to \tilde{\mathbf{n}}) P(\mathbf{n},t)\right]. \tag{2.34}$$

Les quantités $W$ sont des fréquences de saut qui ne sont non-nulles que dans les cas où la transition entre les configurations $\tilde{\mathbf{n}}$ et $\mathbf{n}$ peut se faire par les mécanismes de sauts à l'échelle atomique qui décrivent la cinétique du système.

Ensuite, il faut introduire les moments de la distribution de probabilité $P(\mathbf{n},t)$, appelés aussi moyennes à 1, 2, 3,... points :

$$\left\langle n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \ldots \right\rangle = \sum_n n_i^\alpha n_j^\beta n_k^\gamma \ldots P(\mathbf{n},t). \tag{2.35}$$

La condition de stationnarité (Eq. 2.33) vérifiée par $P(\mathbf{n},t)$ est également vérifiée par ses moments. Pour le premier moment, l'Eq. 2.34 est réécrite en considérant que toutes les transitions entre deux configurations s'effectuent par un mécanisme lacunaire de fréquence de saut $\omega_{si}^{\alpha V}$ (échange entre $\alpha$ et $V$ localisés respectivement sur les sites $s$ et $i$) :

$$\frac{d\langle n_i^\alpha\rangle}{dt} = \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle \left[ n_s^\alpha n_i^V \omega_{si}^{\alpha V} - n_i^\alpha n_s^V \omega_{is}^{\alpha V} \right] \delta P(\mathbf{n},t) \right\rangle^{(0)}, \tag{2.36}$$

où $\theta_i^V$ désigne l'ensemble des sites cristallographiques d'où la lacune peut, en un saut, atteindre le site $i$ ; l'exposant $(0)$ signifie qu'on utilise la distribution d'équilibre $P_0(\mathbf{n})$ plutôt que $P(\mathbf{n},t)$ dans le calcul de moyenne défini par l'Eq. 2.35. Un développement limité de $\delta P(\mathbf{n},t)$ au premier ordre suivi de l'application du principe de bilan détaillé $\langle n_s^\alpha n_i^V \omega_{si}^{\alpha V}\rangle^{(0)} = \langle n_i^\alpha n_s^V \omega_{is}^{\alpha V}\rangle^{(0)}$conduit à :

$$\frac{d\langle n_i^\alpha\rangle}{dt} = \frac{1}{k_B T} \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_s^\alpha n_i^V \omega_{si}^{\alpha V} \left(\delta\mu_s^\alpha - \delta\mu_i^\alpha - h_s^\alpha + h_i^\alpha\right) \right\rangle^{(0)}, \tag{2.37}$$

avec $h_i^\alpha = \partial h(\mathbf{n})/\partial n_i^\alpha$. On utilise alors l'équation de continuité pour exprimer les flux microscopiques $J_{i\to s}^\alpha$ :

$$\frac{d[\alpha]_i}{dt} = -\sum_{s\epsilon\theta_i^V} J_{i\to s}^\alpha. \tag{2.38}$$

Par définition, la concentration nominale de l'espèce $\alpha$ sur le site $i$ est donnée par $[\alpha]_i = \langle n_i^\alpha\rangle$. L'Eq. 2.37 permet donc d'identifier la valeur du flux microscopique entre deux sites voisins $i$ et $s$, et ce flux dépend des interactions cinétiques (au travers de la quantité $(h_i^\alpha - h_s^\alpha)$ :

$$J_{i\to s\epsilon\theta_i^V}^\alpha = -\frac{1}{k_B T} \left\langle n_s^\alpha n_i^V \omega_{si}^{\alpha V} \left(\mu_s^\alpha - \mu_i^\alpha - h_s^\alpha + h_i^\alpha\right) \right\rangle^{(0)}. \tag{2.39}$$

La façon la plus simple de procéder pour déterminer les valeurs des interactions cinétiques consiste à résoudre pour chacune $\left(\nu_{ij}^{\alpha\beta}\right)$ la condition de stationnarité sur le moment correspondant : $d\left\langle n_i^\alpha n_j^\beta\right\rangle/dt = 0$. En procédant de cette manière on obtient un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les interactions cinétiques. La résolution de ce système donne des interactions cinétiques qui sont proportionnelles aux différences $(\mu_s^\alpha - \mu_i^\alpha)$ donc dans l'Eq. 2.39, le flux $J_{i\to s}^\alpha$ est linéaire en fonction des différences de potentiels chimiques de chaque espèce, ce qui permet d'identifier les coefficients de transport $L_{\alpha\beta}$ dans le cadre de la TPI linéaire.

En supposant un gradient de potentiel chimique homogène appliqué à un système dont l'état d'équilibre est homogène, on peut réduire le nombre d'inconnues en considérant que les interactions cinétiques sont antisymétriques et obéissent aux relations suivantes : $\nu_{ij}^{\alpha\beta} = -\nu_{ji}^{\alpha\beta} = -\nu_{ij}^{\beta\alpha} = \nu_{ji}^{\beta\alpha}$ [232]. L'homogénéité de l'état d'équilibre implique également que les concentrations moyennes d'espèces ne dépendent pas du site cristallographique, soit $[\alpha]_i = [\alpha]$. Enfin, l'isotropie du cristal entraine l'isotropie du problème de diffusion qui peut alors être résolu dans le cas mono-dimensionnel selon un axe de symétrie du système (axe de calcul). Le flux défini à l'Eq. 2.39 est en fait la projection d'un vecteur flux selon l'axe de calcul. La combinaison de ces deux propriétés (homogénéité et isotropie du système) permet encore de réduire le nombre d'inconnues en définissant des classes d'interactions cinétiques, car ces dernières

sont invariantes par rotation autour de l'axe de calcul et par translation. Ces classes sont définies par une fonction $\sigma : (i,j) \mapsto (d_{ij}, p_{ij})$, où $d_{ij}$ est la distance entre les sites $i$ et $j$, et $p_{ij}$ est la projection du vecteur défini par les positions des sites $i$ et $j$ selon l'axe de calcul.

Il est intéressant de noter qu'il y a deux niveaux d'approximations ajustables dans la méthode SCMF. Le premier apparaît dans la technique de calcul utilisée pour effectuer les moyennes thermodynamiques d'équilibre, $\langle . \rangle^{(0)}$, par exemple le champ moyen de point (BW), la méthode de variation des amas (CVM), les développements basse-température (LTE). Le second concerne l'Hamiltonien effectif $h(\mathbf{n})$ dont le développement en amas peut être tronqué à différents niveaux, en fonction de la précision requise pour le calcul des corrélations cinétiques.

Lorsqu'on a obtenu les flux microscopiques (Eq. 2.39), il reste encore à les transformer en flux macroscopiques. Il suffit de noter que le flux microscopique $J^{\alpha}_{i\to s}$ est exprimé en $\left[at.s^{-1}.lien^{-1}\right]$, alors que le flux macroscopique s'exprime en $\left[at.s^{-1}.m^{-2}\right]$. En réalité, on passe d'une description discrète du système (flux entre deux sites) à une description continue (flux par unité de surface). Notons $\mathcal{J}^{\alpha}$ le flux macroscopique d'atomes d'espèce $\alpha$, et considérons pour alléger les calculs une unique force motrice (gradient de $\mu_{\alpha}$) :

$$\begin{aligned}
\mathcal{J}^{\alpha} &= J^{\alpha}_{i\to s}\frac{Z_{hkl}}{S_{hkl}} \\
&= -L_{\alpha\alpha}\left(\mu^{\alpha}_{s} - \mu^{\alpha}_{i}\right)\frac{Z_{hkl}}{S_{hkl}} \\
&= -L_{\alpha\alpha}\frac{\left(\mu^{\alpha}_{s} - \mu^{\alpha}_{i}\right)}{d_{hkl}}\frac{Z_{hkl}d^{2}_{hkl}}{S_{hkl}d_{hkl}} \\
&= -L_{\alpha\alpha}\frac{a^{2}}{\Omega_{at}}\nabla\mu_{\alpha} \\
&= -\mathcal{L}_{\alpha\alpha}\nabla\mu_{\alpha}.
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Le triplet $hkl$ représente la direction cristallographique correspondant à l'axe de calcul ; $Z_{hkl}$ est la coordination par atome entre deux plans consécutifs $\{hkl\}$ ; $S_{hkl}$ est la surface par atome dans un plan $\{hkl\}$ ; $d_{hkl}$ est la distance entre deux plans consécutifs $\{hkl\}$ ; $a$ est le paramètre de maille du cristal, et on peut montrer pour les réseaux de Bravais cubiques que $a^2 = Z_{hkl}d^2_{hkl}$ ; $\Omega_{at}$ est le volume atomique, défini par $\Omega_{at} = S_{hkl}d_{hkl}$ ; $L_{\alpha\alpha}$ est le coefficient de transport directement issu du calcul SCMF (Eq. 2.39), et $\mathcal{L}_{\alpha\alpha}$ est le coefficient de transport macroscopique qui intervient dans la TPI (Eq. 2.8). C'est l'hypothèse de gradient de potentiel chimique homogène qui permet d'écrire : $\left(\mu^{\alpha}_{s} - \mu^{\alpha}_{i}\right)/d_{hkl} = \nabla\mu_{\alpha}$. De même que pour les flux, $\nabla\mu_{\alpha}$ correspond à la projection du gradient de potentiel chimique (vecteur) sur l'axe de calcul.

## 2.3 Champ moyen auto-cohérent pour deux mécanismes de diffusion simultanés

Nous avons présenté la méthode SCMF (§ 2.2) initialement développée pour le mécanisme lacunaire dans les cristaux cubiques à faces centrées (FCC) [227, 106] et cubiques centrés (BCC) [232, 105, 219], puis étendue à la migration de l'auto-interstitiel [233], aux forts effets de corrélations [15], aux systèmes sous contrainte [104], et aux systèmes sous gradient de potentiel chimique non-homogène [229]. Nous

proposons ici de l'étendre à un système où deux mécanismes de diffusion, lacunaire et interstitiel direct, ont lieu simultanément sur deux sous-réseaux différents, respectivement substitutionnel et interstitiel octaédrique, dans un cristal BCC. La suite de ce chapitre constitue la partie originale de nos travaux.

### 2.3.1 Extension du formalisme SCMF aux systèmes lacune-solutés interstitiels

L'extension du formalisme SCMF aux systèmes à deux mécanismes de diffusion simultanés sera présentée sur un exemple, celui de la diffusion d'une lacune ($V$) et d'un soluté interstitiel ($X$) dans une matrice BCC. L'Hamiltonien effectif $h(\mathbf{n})$ sera limité à un hamiltonien de paires et le calcul sera effectué dans la direction cristallographique$[hkl]$. Cette extension étant assez directe, nous en profitons pour présenter un peu plus en détail la méthode SCMF et pour définir une notation matricielle utile pour bien comprendre les différentes contributions physiques mises en jeu.

Pour ce qui est de la diffusion selon un mécanisme lacunaire, l'Eq. 2.37 donnant le flux microscopique reste inchangée. Il convient de préciser que dans notre exemple, tous les sites substitutionnels sont occupés par des atomes de type $A$ (atomes de la matrice), excepté le site occupé par la lacune. Les fréquences de sauts $\omega_{si}^{VA}$ dépendent uniquement de la position du soluté interstitiel au cours du saut de la lacune. D'un point de vue formel, le soluté interstitiel s'échange avec un site vide du sous-réseau interstitiel octaédrique ($v$) et les fréquences de sauts $\omega_{sj}^{X\nu}$ dépendent de la position de la lacune au cours du saut de l'interstitiel. Les flux microscopiques pour les deux espèces sont obtenus à partir des équations cinétiques à un point ($d\left\langle n_i^V\right\rangle/dt$ et $d\left\langle n_j^X\right\rangle/dt$) :

$$\begin{aligned} k_BTJ^V_{i\to s\epsilon\theta_i^V} &= -\left[\left\langle n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA}\left(\delta\mu_s^V-\delta\mu_i^V\right)\right\rangle^{(0)} + \left\langle n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA}\left(-h_s^V+h_i^V\right)\right\rangle^{(0)}\right] \\ k_BTJ^X_{j\to s\epsilon\theta_j^X} &= -\left[\left\langle n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv}\left(\delta\mu_s^X-\delta\mu_j^X\right)\right\rangle^{(0)} + \left\langle n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv}\left(-h_s^X+h_j^X\right)\right\rangle^{(0)}\right]. \end{aligned} \tag{2.41}$$

Pour chacune de ces équations, la première moyenne thermodynamique correspond à la partie non corrélée du flux, dont les coefficients de transport associés ($L^0_{VV}$ et $L^0_{XX}$)[4] seront représentés par la matrice $\Lambda^0$ :

$$\Lambda^0 = \begin{pmatrix} L^0_{VV} & 0 \\ 0 & L^0_{XX} \end{pmatrix}, \tag{2.42}$$

avec (en normalisant les écarts de potentiels chimiques) :

$$\begin{aligned} L^0_{VV} &= \sum_{s\epsilon\theta_i^V}\left\langle n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA}\left(\delta\mu_s^V-\delta\mu_i^V\right)\right\rangle^{(0)} / \left(k_BTd^{is}_{hkl}\nabla\mu_V\right) \\ L^0_{XX} &= \sum_{s\epsilon\theta_j^X}\left\langle n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv}\left(\delta\mu_s^X-\delta\mu_j^X\right)\right\rangle^{(0)} / \left(k_BTd^{js}_{hkl}\nabla\mu_X\right). \end{aligned} \tag{2.43}$$

Le calcul de $\Lambda^0$ nécessite donc d'effectuer des moyennes thermodynamiques à deux points. Il s'agit en réalité d'une simple moyenne thermodynamique de toutes les fréquences de saut possibles correspondant

4. Le "0" en exposant indique qu'il s'agit de la partie non corrélée des coefficients de transport, ce qui est à distinguer des exposants "(0)" qui précisent que la moyenne thermodynamique s'effectue selon les distributions d'équilibre des différentes configurations du système.

à un saut donné ($i \leftrightarrow s$ ou $j \leftrightarrow s$). La distance entre deux plans $\{hkl\}$ consécutifs est agrémentée d'un indice $is$ ou $js$, car elle correspond en réalité à la distance entre le plan occupé avant le saut, et celui occupé après le saut, et est donc fonction de la longueur de saut projetée selon l'axe de calcul.

La seconde moyenne thermodynamique que contiennent les Eqs. 2.41 correspond à la partie corrélée des flux microscopiques, et cette contribution dépend des interactions cinétiques au travers des dérivées de l'Hamiltonien effectif. Dans le cas d'un Hamiltonien effectif de paires, il s'agit d'une moyenne thermodynamique à trois points qui donne une combinaison linéaire d'interactions cinétiques pondérées par les fréquences de sauts. Les inconnues du système, c'est-à-dire les valeurs associées à chaque classe d'interaction cinétique, seront représentées sous la forme de vecteurs colonne ($K$) dont la longueur est fixée par le nombre de classes $\sigma(i,j)$. Les combinaisons de fréquences de sauts issues de l'Eq. 2.41 composeront la matrice $\Lambda$, matrice de deux lignes (car on calcule deux flux d'espèces) et dont le nombre de colonnes correspond à la taille du vecteur $K$. Ainsi, l'Eq. 2.41 sommée sur les sites $s$ s'écrit sous forme matricielle :

$$k_B T \begin{pmatrix} J_i^V \\ J_j^X \end{pmatrix} = -\Lambda^{(0)} \times \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix} - \Lambda \times K \times \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix}. \tag{2.44}$$

Il reste à déterminer la valeur du vecteur $K$. Comme cela a été annoncé au § 2.2, les valeurs des interactions cinétiques $\nu^{VX}_{\sigma(i,j)}$ sont déduites de la stationnarité des seconds moments de la distribution de probabilités :

$$\begin{aligned} k_B T \frac{d\left\langle n_i^V n_j^X \right\rangle}{dt} &= \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(\delta\mu_s^V - \delta\mu_i^V - h_s^V + h_i^V\right)\right\rangle^{(0)} \\ &+ \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(\delta\mu_s^X - \delta\mu_j^X - h_s^X + h_j^X\right)\right\rangle^{(0)} \\ &= 0. \end{aligned} \tag{2.45}$$

Cette équation peut être réécrite en faisant apparaître une contribution cinétiquement non-corrélée ($i.e.$ indépendante des interactions cinétiques) et une contribution cinétiquement corrélée :

$$\begin{aligned} &\sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(\delta\mu_s^V - \delta\mu_i^V\right)\right\rangle^{(0)} + \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(\delta\mu_s^X - \delta\mu_j^X\right)\right\rangle^{(0)} \\ &= \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(h_s^V - h_i^V\right)\right\rangle^{(0)} + \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(h_s^X - h_j^X\right)\right\rangle^{(0)}. \end{aligned} \tag{2.46}$$

Cette équation sera appelée équation cinétique à 2 points pour la classe d'interactions cinétiques $\sigma(i,j)$. Le membre de gauche de cette équation est proportionnel aux gradients de potentiel chimiques et sera décrit par un vecteur à deux composantes $m(\sigma(i,j))$ (en normalisant les écarts de potentiels chimiques) :

$$m(\sigma(i,j)) = \left( \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \frac{\left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(\delta\mu_s^V - \delta\mu_i^V\right)\right\rangle^{(0)}}{d_{hkl}^{is} \nabla\mu_V} \quad ; \quad \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \frac{\left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(\delta\mu_s^X - \delta\mu_j^X\right)\right\rangle^{(0)}}{d_{hkl}^{js} \nabla\mu_X} \right). \tag{2.47}$$

La matrice $M$ est simplement définie par l'assemblage des vecteurs $m(\sigma(i,j))$ qui correspondent à chaque classe d'interactions cinétiques $(\sigma_k)$ :

$$M = \begin{pmatrix} m(\sigma_1) \\ m(\sigma_2) \\ \dots \end{pmatrix}. \tag{2.48}$$

Pour aller plus loin nous devons expliciter les dérivées de l'Hamiltonien effectif (Eq. 2.32) que nous limitons à un modèle d'interactions cinétiques de paires :

$$h_i^\alpha = \frac{\partial h(\mathbf{n})}{\partial n_i^\alpha} = \sum_{k \neq i} \sum_\gamma n_k^\gamma \nu_{ik}^{\alpha\gamma}. \tag{2.49}$$

On peut alors réécrire le second membre de l'Eq. 2.46, en s'appuyant sur les propriétés de symétrie des interactions cinétiques, et en considérant que les atomes de matrice $(A)$ et les sites vides du sous-réseau interstitiel $(\nu)$ ne créent pas d'interaction cinétiques :

$$\begin{aligned} &\sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(h_s^V - h_i^V\right) \right\rangle^{(0)} \\ &= \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left[ \nu_{\sigma(s,j)}^{VX} - \nu_{\sigma(i,j)}^{VX} + \sum_{k\neq s\neq i\neq j} \sum_\gamma n_k^\gamma \left( \nu_{\sigma(s,k)}^{V\gamma} - \nu_{\sigma(i,k)}^{V\gamma} \right) \right] \right\rangle^{(0)}, \end{aligned} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned} &\sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(h_s^X - h_j^X\right) \right\rangle^{(0)} \\ &= \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left[ \nu_{\sigma(s,i)}^{XV} - \nu_{\sigma(j,i)}^{XV} + \sum_{k\neq s\neq i\neq j} \sum_\gamma n_k^\gamma \left( \nu_{\sigma(s,k)}^{X\gamma} - \nu_{\sigma(j,k)}^{X\gamma} \right) \right] \right\rangle^{(0)}. \end{aligned} \tag{2.51}$$

Nous distinguons les cas dilués (seulement deux composants dans le système et les Eqs. 2.50 et 2.51 se réduisent à des moyennes à 3 points) et les cas concentrés (plus de deux composants dans le système, et les Eqs. 2.50 et 2.51 nécessitent d'effectuer des moyennes à 4 points, ce qui implique de considérer toutes les positions possibles du $3^e$ composant de type $\gamma$ situé sur le site $k$). Le tableau 2.3 résume les moyennes à $n$-points associées au calcul de chaque matrice de la méthode SCMF, en fonction de la complexité de l'Hamiltonien effectif :

| Matrice | Équation cinétique | Hamiltonien effectif de paires | Hamiltonien effectif de triplets |
|---|---|---|---|
| $\Lambda$ et $\Lambda^{(0)}$ | $1^{er}$ moment | Moyennes à 3 points | Moyennes à 4 points |
| $T$ | $2^{nd}$ moment | Moyennes à 4 points | Moyennes à 5 points |
| $M$ | $2^{nd}$ moment | Moyennes à 3 points | Moyennes à 3 points |
| $T$ | $3^{ème}$ moment | Moyennes à 5 points | Moyennes à 6 points |
| $M$ | $3^{ème}$ moment | Moyennes à 4 points | Moyennes à 4 points |

TABLE 2.3 – Moyennes thermodynamiques à $n$-points nécessaires au calcul des différentes matrices de la méthode SCMF. Ceci est donné pour un Hamiltonien effectif de paires (cas traité dans notre étude), ainsi que pour un Hamiltonien effectif contenant des interactions de triplets.

Les deux équations précédentes s'expriment comme une combinaison linéaire des interactions cinétiques, pondérées par des fréquences de sauts. Les combinaisons de fréquences de sauts issues des Eqs. 2.50 et 2.51 forment la matrice $T$, matrice carrée dont la taille est fixée par celle du vecteur $K$. Avec ces notations, nous pouvons réécrire l'Eq. 2.46 sous une forme compacte :

$$M \times \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix} = T \times K. \tag{2.52}$$

La résolution du système ($i.e.$ déterminer la valeur du vecteur $K$) revient donc simplement à inverser la matrice $T$. Ainsi, on peut réécrire les flux de l'Eq. 2.44 :

$$k_B T \begin{pmatrix} J_i^V \\ J_j^X \end{pmatrix} = -\Lambda^{(0)} \times \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix} - \Lambda \times T^{-1} \times M \times \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix}, \tag{2.53}$$

et mettre cette expression, linéaire en gradients de potentiels chimiques, en relation avec l'Eq. 2.8 pour identifier les coefficients de transports :

$$\begin{pmatrix} L_{VV} & L_{VX} \\ L_{XV} & L_{XX} \end{pmatrix} = \frac{1}{k_B T}\left[\Lambda^{(0)} + \Lambda \times T^{-1} \times M\right]. \tag{2.54}$$

Pour récapituler, le premier terme $\left(\Lambda^{(0)}\right)$ correspond à la partie non corrélée des coefficients de transport, et se résume à effectuer une moyenne thermodynamique des fréquences de sauts de chaque espèce. Le but du SCMF et de calculer le second terme $\left(\Lambda \times T^{-1} \times M\right)$ qui contient toute l'information liée aux corrélations cinétiques. Quelques remarques concernant ce terme :

- les matrices $\Lambda$ et $M$ ne sont pas définies de la même manière, mais sont pourtant très similaires. En effet, elles ne varient généralement que de quelques facteurs géométriques ;
- la matrice $T$ explique quelles interactions cinétiques interviennent en fonction du saut effectué. Elles gardent en quelque sorte la mémoire des positions de l'atome pendant son saut. Ainsi, cette

matrice peut également être interprétée comme un inventaire des connexions qui existent entre les différents sites. Ces connexions sont compliquées puisqu'elles dépendent de la cristallographie du réseau et des fréquences de sauts qui relient ces différents sites, elles-mêmes fonction de la position (non figée) des atomes ;

– enfin, la matrice $\left(\Lambda \times T^{-1} \times M\right)$ est symétrique et contient toute l'information liée aux couplages de flux (puisque la matrice $\Lambda^{(0)}$ est diagonale). De cette manière, on comprend bien que les couplages de flux cinétiques sont entièrement dus à l'effet des corrélations cinétiques.

L'extension du formalisme SCMF à un système à deux mécanismes de diffusion est donc assez directe. Concernant le passage des flux microscopiques aux flux macroscopiques, il convient de mettre en avant que les distances de sauts varient d'une espèce à l'autre, et donc les distances entre plans consécutifs $d_{hkl}^{is}$ dépendent du type de saut. Ceci sera particulièrement important dans le cas où plusieurs types de sauts (*e.g.* $1^{er}$ et $2^{nd}$ voisins) seront considérés pour une même espèce (*cf.* § 2.4.7). Il reste à diviser les $L_{\alpha\beta}$ obtenus (Eq. 2.54) par la surface atomique pour obtenir les $\mathcal{L}_{\alpha\beta}$ macroscopiques.

### 2.3.2 Définition des coefficients de transport d'amas dans une solution solide diluée

Dans ce cadre de la TPI, il faut bien comprendre que la matrice d'Onsager représente les propriétés cinétiques de l'ensemble du système étudié. Intéressons-nous au cas d'une solution solide diluée où l'on est capable de définir des amas d'atomes, ces amas étant isolés les uns des autres. Dans ces conditions, le système peut à chaque instant être découpé en un ensemble de sous-systèmes indépendants les uns des autres et contenant chacun un amas. D'après les travaux de Allnatt [5], les coefficients de transport sont reliés aux fluctuations d'équilibre par la relation 2.20. Soit $\tau$ l'intervalle de temps sur lequel on mesure la somme des déplacements des atomes de l'espèce $\alpha$, $\Delta\vec{R}_\alpha(\tau)$. Le découpage du système en amas, indexés par le symbole $a_i$ (amas $i$ contenant $n_\alpha(a_i)$ atomes de type $\alpha$), permet d'écrire :

$$\Delta\vec{R}_\alpha(\tau) = \sum_{\alpha_i} \Delta\vec{r}_{\alpha_i}(\tau) = \sum_{a_i} n_\alpha(a_i)\,\Delta\vec{r}_\alpha(\tau, a_i) = \sum_{a_i} \Delta\vec{R}_\alpha(\tau, a_i)\,, \tag{2.55}$$

Chaque déplacement $\vec{r}$ qui intervient dans le système peut être catégorisé. Si la particule $\alpha$ qui effectue ce déplacement appartient à l'amas $a_i$ avant et après le saut, le déplacement s'ajoute à la quantité $\Delta\vec{R}_\alpha^M(\tau, a_i)$ (l'exposant "M" signifie mobilité d'amas). Si la particule de type $\alpha$ qui effectue ce déplacement appartient à l'amas $a_i$ avant le saut et à l'amas $a_j$ après le saut, avec $a_j \epsilon \Theta(a_i)$ et $\Theta(a_i)$ est l'ensemble des amas plus petits que $a_i$, le déplacement s'ajoute à la quantité $\Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau, a_i, a_j) = \Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau, a_j, a_i)$ (l'exposant "AD" signifie association/dissociation d'amas). Ainsi, l'Eq. 2.55 devient :

$$\Delta\vec{R}_\alpha(\tau) = \sum_{a_i} \left[ \Delta\vec{R}_\alpha^M(\tau, a_i) + \sum_{a_j \epsilon \Theta(a_i)} \Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau, a_i, a_j) \right]. \tag{2.56}$$

On cherche alors à exprimer la moyenne $\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau) \right\rangle^{(0)}$ :

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)} \\
=&\left\langle \left[\sum_{a_i}\Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,a_i)\right]\left[\sum_{a_k}\Delta\vec{R}^M_\beta(\tau,a_k)\right]\right\rangle^{(0)} \\
+&\left\langle \left[\sum_{a_i}\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)}\Delta\vec{R}^{AD}_\alpha(\tau,a_i,a_j)\right]\left[\sum_{a_k}\sum_{a_l\epsilon\Theta(a_k)}\Delta\vec{R}^{AD}_\beta(\tau,a_k,a_l)\right]\right\rangle^{(0)} \\
+&\left\langle \left[\sum_{a_i}\Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,a_i)\right]\left[\sum_{a_k}\sum_{a_l\epsilon\Theta(a_k)}\Delta\vec{R}^{AD}_\beta(\tau,a_k,a_l)\right]\right\rangle^{(0)} \\
+&\left\langle \left[\sum_{a_i}\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)}\Delta\vec{R}^{AD}_\alpha(\tau,a_i,a_j)\right]\left[\sum_{a_k}\Delta\vec{R}^M_\beta(\tau,a_k)\right]\right\rangle^{(0)}.
\end{aligned}
\tag{2.57}
$$

Le premier terme du membre de droite de cette expression est lié à la mobilité des espèces $\alpha$ et $\beta$ à l'intérieur des amas. Il peut être séparé en deux composantes :

$$
\begin{aligned}
\left\langle \left[\sum_{a_i}\Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,a_i)\right]\left[\sum_{a_k}\Delta\vec{R}^M_\beta(\tau,a_k)\right]\right\rangle^{(0)} = &\sum_{a_i}\left\langle \Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,a_i)\,\Delta\vec{R}^M_\beta(\tau,a_i)\right\rangle^{(0)} \\
+&\sum_{a_i}\sum_{a_k\neq a_i}\left\langle \Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,a_i)\,\Delta\vec{R}^M_\beta(\tau,a_k)\right\rangle^{(0)}.
\end{aligned}
\tag{2.58}
$$

Les amas bougent indépendamment les uns des autres (l'hypothèse de solution solide diluée permet de définir des amas bien séparés les uns des autres), ce qui élimine le second terme de l'Eq. 2.58

$$
\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau,a_i)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau,a_k)\right\rangle^{(0)} = \left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau,a_i)\right\rangle^{(0)}\left\langle \Delta\vec{R}_\beta(\tau,a_k)\right\rangle^{(0)} = 0, \tag{2.59}
$$

car on mesure des fluctuations d'équilibre, donc par définition $\langle\Delta\vec{r_{\alpha_i}}(\tau)\rangle^{(0)} = 0$. L'hypothèse d'indépendance des amas permet également de réécrire le second terme de l'Eq. 2.57, qui est lié à l'association et la dissociation des amas, autrement dit les seules interactions entre amas dans une solution solide diluée. Les réactions impliquant 3 amas sont négligées, ce qui suppose qu'un amas a toujours le temps d'être isolé à l'équilibre local entre deux associations/dissociations.

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \left[\sum_{a_i}\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)}\Delta\vec{R}^{AD}_\alpha(\tau,a_i,a_j)\right]\left[\sum_{a_k}\sum_{a_l\epsilon\Theta(a_k)}\Delta\vec{R}^{AD}_\beta(\tau,a_k,a_l)\right]\right\rangle^{(0)} \\
=&\sum_{a_i}\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)}\left\langle \Delta\vec{R}^{AD}_\alpha(\tau,a_i,a_j)\,\Delta\vec{R}^{AD}_\beta(\tau,a_i,a_j)\right\rangle^{(0)}.
\end{aligned}
\tag{2.60}
$$

Reste à expliciter les deux derniers termes de l'Eq. 2.57. Ils relient les déplacements à l'intérieur d'un amas $(M)$, aux déplacements permettant l'association et la dissociation $(AD)$.

$$\begin{aligned}
&\left\langle \left[\sum_{a_i} \Delta\vec{R}_\alpha^M(\tau,a_i)\right]\left[\sum_{a_k}\sum_{a_l\epsilon\Theta(a_k)} \Delta\vec{R}_\beta^{AD}(\tau,a_k,a_l)\right]\right\rangle^{(0)} \\
&+\left\langle \left[\sum_{a_i}\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)} \Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau,a_i,a_j)\right]\left[\sum_{a_k} \Delta\vec{R}_\beta^{M}(\tau,a_k)\right]\right\rangle^{(0)} \\
&=\sum_{a_i}\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha^M(\tau,a_i)\left[\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)} \Delta\vec{R}_\beta^{AD}(\tau,a_i,a_j)\right]\right\rangle^{(0)} \\
&+\sum_{a_i}\left\langle \Delta\vec{R}_\beta^M(\tau,a_i)\left[\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)} \Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau,a_i,a_j)\right]\right\rangle^{(0)} .
\end{aligned} \tag{2.61}$$

Ces termes relient deux phénomènes (mobilité d'amas et association/dissociation d'amas). Il n'y a donc *a priori* aucune raison de les associer avec l'un ou l'autre de ces phénomènes. Nous verrons par la suite qu'il semble plus approprié de traiter l'intégralité de cette composante mixte comme une contribution au phénomène d'association/dissociation de l'amas, car alors le coefficient de transport associé à la mobilité de l'amas présente une certaine convergence spatiale (*cf.* Sec. 2.4.5), ce à quoi l'on s'attend intuitivement. En rassemblant les Eqs. 2.57 à 2.61, il vient :

$$\begin{aligned}
&\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)} \\
&=\sum_{a_i}\left[\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|M(a_i)}+\sum_{a_j\epsilon\Theta(a_i)}\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|AD(a_ia_j)}\right],
\end{aligned} \tag{2.62}$$

avec :

$$\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|M(a_i)}=\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha^M(\tau,a_i)\Delta\vec{R}_\beta^M(\tau,a_i)\right\rangle^{(0)}, \tag{2.63}$$

et :

$$\begin{aligned}
&\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|AD(a_ia_j)} \\
&=\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau,a_ia_j)\Delta\vec{R}_\beta^{AD}(\tau,a_ia_j)\right\rangle^{(0)} \\
&+\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha^{M}(\tau,a_i)\Delta\vec{R}_\beta^{AD}(\tau,a_ia_j)+\Delta\vec{R}_\beta^{M}(\tau,a_i)\Delta\vec{R}_\alpha^{AD}(\tau,a_ia_j)\right\rangle^{(0)} .
\end{aligned} \tag{2.64}$$

La somme sur les amas individuels $a_i$ dans l'Eq. 2.62 peut être remplacée par une somme sur les types d'amas (notés $c_i$), ce qui fait intervenir le nombre d'amas de ce type $N_{c_i}$ :

$$\begin{aligned}&\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}\\ =&\sum_{c_i} N_{c_i}\left[\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|M(c_i)}+\sum_{c_j\epsilon\Theta(c_i)}\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|AD(c_ic_j)}\right].\end{aligned} \tag{2.65}$$

Précisons que le terme $\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|M(c_i)}$ fait intervenir les quantités $\Delta\vec{R}^M_\alpha(\tau,c_i)$ qui correspondent à la somme des déplacements de mobilité d'amas des atomes $\alpha$ et $\beta$ appartenant à un seul amas de type $c_i$. Il en va de même pour le terme d'association/dissociation.

Ainsi, en combinant les Eqs. 2.20 et 2.65, et en définissant la concentration d'amas $c_i$, $[c_i]=N_{c_i}/N_s$, nous définissons ci-dessous les coefficients de transport d'amas $L_{\alpha\beta}(c_i)$. Précisons qu'il y a un facteur $N_s$ par rapport aux coefficients de transports du système (Eq. 2.20) car ces derniers caractérisent l'ensemble des constituants d'une espèce et dépendent donc de la concentration de cette espèce dans le système. En revanche, les coefficients de transport d'amas caractérisent uniquement les constituants de cette espèce qui appartiennent à un amas donné, et il faut donc multiplier cette quantité par la concentration d'amas ($\propto 1/N_s$) et sommer sur les différent type d'amas pour retrouver la dépendance en concentration nominale de l'espèce.

$$\begin{aligned}L_{\alpha\beta}&=\sum_{c_i}[c_i]\,L_{\alpha\beta}(c_i)\\ &=\sum_{c_i}[c_i]\left(L_{\alpha\beta}(c_i)_{|M}+\sum_{c_j\epsilon\Theta(c_i)}L_{\alpha\beta}(c_i,c_j)_{|AD}\right),\end{aligned} \tag{2.66}$$

avec :

$$L_{\alpha\beta}(c_i)_{|M}=\lim_{\tau\to\infty}\frac{\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|M(c_i)}}{6\tau\Omega_{at}k_BT}, \tag{2.67}$$

et

$$L_{\alpha\beta}(c_i,c_j)_{|AD}=\lim_{\tau\to\infty}\frac{\left\langle \Delta\vec{R}_\alpha(\tau)\,\Delta\vec{R}_\beta(\tau)\right\rangle^{(0)}_{|AD(c_i,c_j)}}{6\tau\Omega_{at}k_BT}. \tag{2.68}$$

Pour saisir l'intérêt de ces manipulations, il faut bien comprendre que les coefficients de transport d'amas définis de la sorte sont des propriétés d'équilibre intrinsèques des amas. En effet, ceux-ci sont considérés comme des amas isolés, dont les différentes configurations suivent les proportions d'équilibre thermique. Ainsi, au lieu de calculer les coefficients de transport dans chaque système en fonction des concentrations des différentes espèces, il suffit de calculer une fois les coefficients de transport d'amas, et la matrice d'Onsager complète de tout système contenant ces amas se déduit en connaissant simplement les concentrations d'amas, évaluées de manière indépendante. Notons que ces concentrations d'amas n'ont pas nécessairement besoin de correspondre aux distributions d'équilibre. De cette manière, nous

définissons une nouvelle quantité physique, que l'on peut appeler "coefficient de transport hors d'équilibre". Pour souligner cette distinction importante, nous réécrivons l'Eq. 2.66 en ajoutant les exposants $he$ (hors équilibre) et $eq$ (équilibre) :

$$L_{\alpha\beta} = \sum_{c_i} [c_i]^{he} \, L^{eq}_{\alpha\beta}(c_i) \,. \tag{2.69}$$

Sur le plan mathématique, Onsager démontra que la matrice qui porte son nom est symétrique définie positive [238, 239]. Nous allons montrer que les matrices de coefficients de transport d'amas sont symétriques. La symétrie se démontre en notant qu'une matrice d'Onsager est symétrique pour tout système qui obéit à la réversibilité microscopique, ce qui dans notre cas est garanti par le bilan détaillé. Ainsi on peut considérer un système ne contenant que des monomères ce qui prouve la symétrie de la matrice d'Onsager associée aux monomères. Celle-ci étant une propriété intrinsèque de l'amas, elle est conservée par changement de système. On considère donc maintenant un système contenant des monomères et des paires.

$$L_{\alpha\beta} = [mono]^{he} \, L^{eq}_{\alpha\beta}(mono) + [paire]^{he} \, L^{eq}_{\alpha\beta}(paire) \,. \tag{2.70}$$

Ainsi, la matrice d'Onsager des paires s'exprime comme une différence de deux matrices symétriques et est donc symétrique. En poursuivant l'expérience de pensée et en ajoutant des amas un par un, on démontre la symétrie de toutes les matrices d'Onsager d'amas.

Dans le démonstration d'Onsager, le caractère défini positif provient du calcul de la production d'entropie dans un système isolé. Les amas ne peuvent pas être considérés comme des systèmes thermodynamiques isolés, car ils interagissent les uns avec les autres via les phénomènes d'association et de dissociation, au cours desquels ils échangent de l'entropie. Ainsi, les matrices d'Onsager d'amas ne sont pas définies positives *a priori*. L'intérêt de séparer les contributions "mobilité" et "association/dissociation" sera pleinement justifié au chapitre suivant, en lien avec le développement de méthodes numériques orientées objets (dynamique d'amas, *cf.* Sec. 3.5). Nous nous attacherons également à montrer que la composante "mobilité" d'un coefficient de transport d'amas correspond bien à une vision intuitive de coefficient de diffusion d'un amas (*cf.* Sec. 2.4.5).

### 2.3.3 Développement d'un code de calcul automatisé des coefficients $L^{eq}_{\alpha\beta}(c_i)$ à partir des fréquences de saut atomiques

Pour des interactions cinétiques allant au-delà de quelques voisins, la méthode SCMF devient rapidement trop lourde pour être effectuée à la main. D'une part, la construction de la matrice $T$ (matrice des interactions cinétiques) nécessite de faire l'inventaire de tous les sauts possibles et des interactions cinétiques correspondantes pour chaque classe d'interaction cinétique, et d'autre part, il faut ensuite inverser cette matrice. Il semble donc judicieux d'automatiser ce calcul afin qu'il soit réalisé par un ordinateur. T. Garnier et L. Messina se sont attelés à cette tâche, le premier pour la diffusion lacunaire dans les cristaux FCC et BCC, le second pour la diffusion des auto-interstitiels dans les BCC. Ces deux codes de calcul, écrits en langage MATLAB, ne permettent pas de traiter la diffusion sur les sites interstitiels, et leur adaptation au cas qui nous intéresse aurait nécessité une charge de travail importante. Nous avons donc choisi d'écrire un autre code, qui se veut aussi général que possible, dont nous présentons ici les attributs principaux.

La principale innovation de notre code SCMF par rapport aux précédents est la définition de sous-réseaux sur lesquels certains atomes peuvent aller et d'autres non, ainsi que le traitement simultané de

plusieurs mécanismes de sauts (lacunaire, interstitiel direct, mais aussi sauts $1^{er}$ voisin, $2^{nd}$ voisin, $etc.$) .

L'utilisateur définit librement l'axe de calcul, les rapports de distance entre les trois axes cristallographiques, le nombre de sous-réseaux selon chacun de ces axes et bien sûr la géométrie du réseau. Il faut ensuite spécifier le nombre d'espèces qui entrent dans le calcul (les atomes de matrices ne comptant pas comme une espèce puisqu'il ne sont pas traités explicitement par le code). Pour chaque espèce, un vecteur indique quels sous réseaux lui sont accessibles, une matrice indique ses différents vecteurs de sauts, et enfin, un scalaire précise avec quelles espèces elle s'échange. Par exemple un soluté substitutionnel ne pourra effectuer son saut que si une lacune se trouve sur le site de destination ; un soluté interstitiel requiert simplement que sa destination soit inoccupée ; une lacune peut s'échanger soit avec un atome de matrice soit avec un soluté substitutionnel. Les configurations thermodynamiques du système sont différenciées par leur énergie, calculée avec un Hamiltonien comprenant des interactions à 2 et 3 corps. La différentiation des fréquences de saut peut se faire a plus longue portée que la thermodynamique, et pour cela des interactions thermodynamiques fictives sont automatiquement générées : elles ne modifient pas l'énergie d'une configuration, mais permettent de différencier simplement deux sauts.

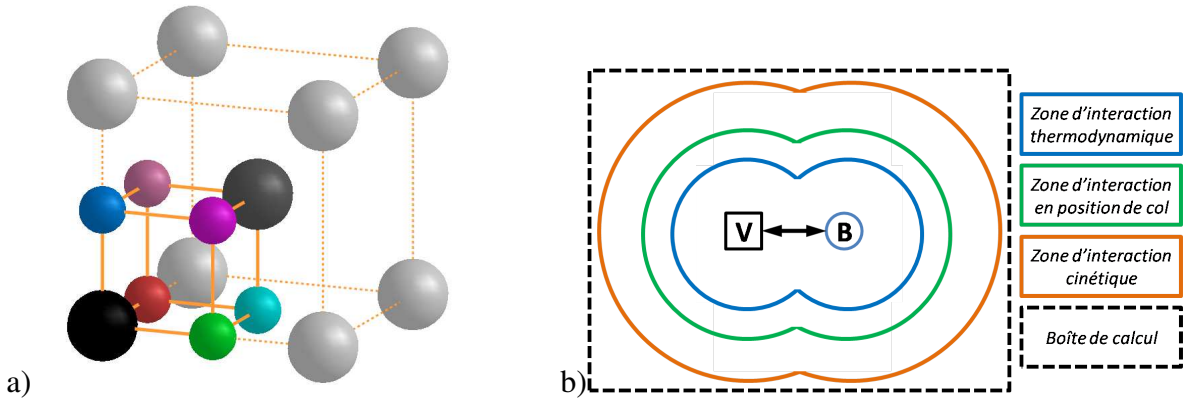



FIGURE 2.7 – Le schéma a) présente les huit sous-réseaux définis pour traiter la diffusion simultanée des lacunes substitutionnelles et des interstitiels octaédriques. Deux sous-réseaux correspondent à des sites substitutionnels (sphères noire et grise foncée) et 6 sous-réseaux correspondent aux sites octaédriques (sphères colorées). Les atomes en gris clair complètent la maille BCC pour aider à la visualisation. Le schéma b) représente les différentes zones d'interaction qui interviennent dans le code. Chacune des trois zones d'interaction (thermodynamique, en position de col et cinétique) est définie comme l'union de deux sphères centrées sur les atomes qui s'échangent lors d'un saut. A noter que la taille de la boîte de calcul est fixée de manière à contenir l'intégralité de ces trois zones.

Enfin, l'utilisateur impose la portée des interactions cinétiques considérées dans la procédure SCMF, ainsi que les espèces qui produisent des effets de corrélations. Une analyse géométrique permet au code de générer automatiquement toutes les classes d'interactions cinétiques pertinentes, *i.e.* l'ensemble mi-

nimal d'interactions cinétiques non nulles. En augmentant la portée des interactions cinétiques et en incluant des sous-réseaux, de nouveaux critères de différentiation des classes d'interactions cinétiques se sont avérés nécessaires par rapport aux codes précédents. Ces derniers utilisaient deux critères : la longueur de l'interaction et sa projection selon l'axe de calcul. Nous en avons rajouté deux supplémentaires : les sous-réseaux impliqués et les valeurs absolues des coordonnées des interactions, triées en respectant l'anisotropie du calcul (qui est fonction de l'anisotropie du réseau cristallin combinée à l'anisotropie introduite par l'axe de calcul). Considérons un cristal BCC avec une diffusion substitutionnelle uniquement et un axe de calcul de direction $[110]$ (cf. Fig. 2.8). Dans l'exemple $a)$ les deux interactions ont la même distance $\left(\sqrt{5^2+1^2+1^2}=\sqrt{3^2+3^2+3^2}=\sqrt{27}\right)$ et la même projection selon l'axe $[110]$ $(5+1+0=3+3+0=6)$. La simple comparaison des coordonnées triées permet de différencier les deux géométries. Dans l'exemple $b)$ les deux interactions ont la même distance, la même projection, et les valeurs absolues de leur coordonnées triées sont identiques. C'est pourquoi il convient, avant d'effectuer cette comparaison, de distinguer les directions cristallographiques non équivalentes. Le cristal BCC étant isotrope, les 3 directions sont équivalentes, mais l'axe de calcul de vecteur $[110]$ différencie la troisième direction par rapport aux deux premières. La troisième coordonnée n'est donc pas triée avec les autres. Ainsi, on comparera les vecteurs $[113]$ et $[131]$ qui rendent compte de la différence géométrique de ces interactions (et non pas les vecteurs $[113]$ et $[113]$ qui résultent d'un tri des valeurs absolues des coordonnées sans prise en compte de la non-équivalence des trois directions cristallographiques). Cette différence géométrique apparaît de manière évidente si l'on considère le saut marqué par la ligne bleue (échange entre la lacune et un atome de la matrice) : sur son site d'arrivée, la lacune créé une interaction cinétique $4^e$ voisin avec la sphère rouge. Il n'y a aucun site $3^e$ voisin de la lacune ($i.e.$ accessible en un saut) qui permette de créer une interaction cinétique $4^e$ voisin entre la lacune et la sphère orange. Ainsi, les deux positions du soluté (rouge et orange) ne donneront pas lieu à la même équation cinétique, ce qui prouve qu'elles n'appartiennent pas à la même classe d'interactions cinétiques et doivent être différenciées.

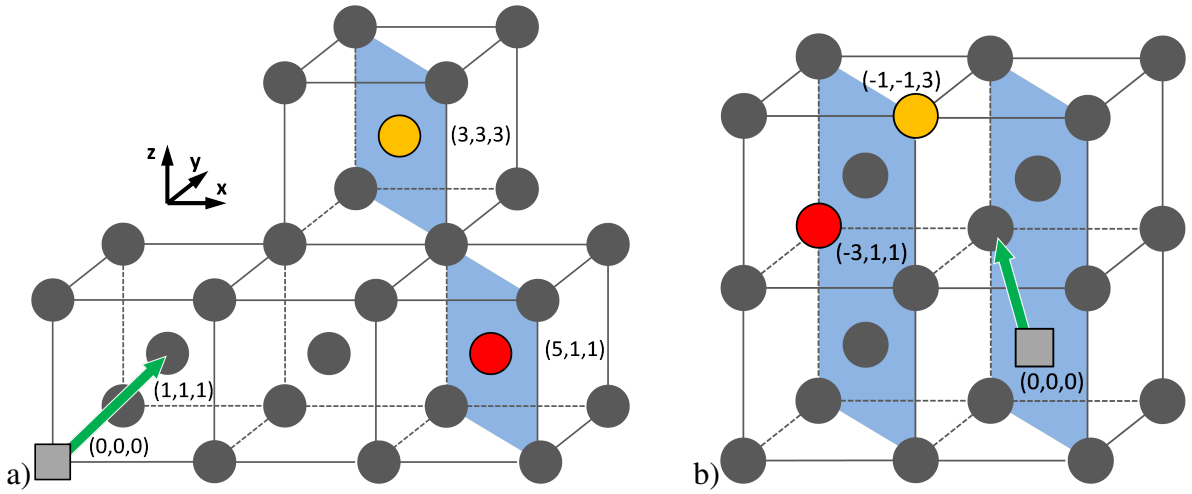



FIGURE 2.8 – Exemples d'interactions cinétiques ayant des géométries différentes mais qui ne sont pas différenciées par les seuls critères de longueur de liaison et de projection selon l'axe de calcul. Le carré gris représente une lacune tandis que les sphères rouge et orange représentent différentes positions possibles d'un soluté substitutionnel.

Nous pensons qu'une définition rigoureuse et générale des classes d'interactions cinétiques est pos-

sible à travers l'étude des symétries du système, en prenant en compte le réseau cristallographique, l'axe de calcul et les vecteurs d'interactions cinétiques. Nous avons tenté de résoudre ce problème dans un formalisme de type dipôle élastique, mais ce travail n'est pour l'heure pas abouti. De nombreux cas doivent encore être testés pour bien comprendre ce type de calcul, et vérifier que cette méthode permet bien de séparer efficacement et sans ambiguïté les classes d'interactions cinétiques dans n'importe quel système.

Un exemple de fichier d'entrée commenté est donné en annexe G et permet de mieux se rendre compte des possibilités offertes par le code.

Techniquement parlant, la méthode SCMF requiert une analyse systématique de la configuration du système, avant et après chaque saut possible. Dans le but d'obtenir un calcul aussi rapide que possible, il est intéressant de réfléchir à un moyen efficace de faire cette analyse géométrique de la configuration du système. Celle-ci comporte deux volets puisqu'il faut déterminer à la fois les interactions thermodynamiques et les interactions cinétiques qui interviennent. Dans les deux cas nous adoptons la procédure suivante : en amont de la procédure SCMF, deux matrices tri-dimensionnelles sont créées (une pour les interactions thermodynamiques et l'autre pour les interactions cinétiques), dont la taille dépend de la portée des interactions cinétiques. Pour chaque coordonnée de ces matrices, on évalue la classe d'interaction thermodynamique et cinétique correspondante, d'après le vecteur défini par cette coordonnée et le centre de la matrice $(000)$. Pour connaître les interactions d'un atome avec son environnement, il suffira de translater le système (et les sous-réseaux) de manière à ce que l'atome étudié soit en position $(000)$, et de rentrer les coordonnées des autres atomes dans la matrice. Ainsi on évite tout calcul répétitif de distances entre atomes. Cette procédure est illustrée sur la Fig. 2.9. Elle peut être étendue à des interactions de triplets, qui nécessitent de créer des matrices à 6 dimensions dans lesquelles on rentrera directement les coordonnées de deux atomes. Pour l'heure, seules les interactions thermodynamiques à 2 et 3 corps et les interactions cinétiques à 2 corps ont été implémentées.

Enfin, la procédure SCMF est directement appliquée, avec le calcul des équations cinétiques à deux points (matrices $T$ et $M$) qui techniquement consiste à placer les atomes en interaction cinétique puis à calculer tous les sauts possibles et les interactions cinétiques qui en résultent. Ceci est à répéter pour chaque classe d'interaction cinétique, mais notons que ces calculs sont indépendants les uns des autres. Cette énumération d'équations pourrait donc être parallélisée sans difficulté particulière ce qui permettrait d'augmenter drastiquement le nombre d'interactions cinétiques et donc la précision des calculs (ou alors de diminuer le temps de calcul). L'étape suivante consiste à calculer les flux microscopiques qui sont fonction des interactions cinétiques (matrice $\Lambda$). Finalement, il ne reste plus qu'à inverser la matrice $T$, ce qui est fait numériquement, pour obtenir les coefficients de transport (*cf.* Eq. 2.54).

Les performances de ce code de calcul ont été comparées à celles de CACTUS, code développé par T. Garnier durant sa thèse [103], sur l'exemple d'un système BCC contenant une lacune et un soluté substitutionnel [105]. En incluant 14 interactions cinétiques dans l'Hamiltonien effectif, notre code effectue le calcul en 20 secondes, là où CACTUS a besoin d'environ 5 minutes sur le même ordinateur. Cette comparaison montre l'intérêt d'utiliser la méthode des translations de matrices pour calculer les interactions thermodynamiques et cinétiques d'une configuration donnée (Fig. 2.9). Le gain en temps de calcul avec cette méthode (par rapport aux approches standard de calcul systématique des distances entre plusieurs constituants) augmente rapidement avec le nombre de constituants dans le système.

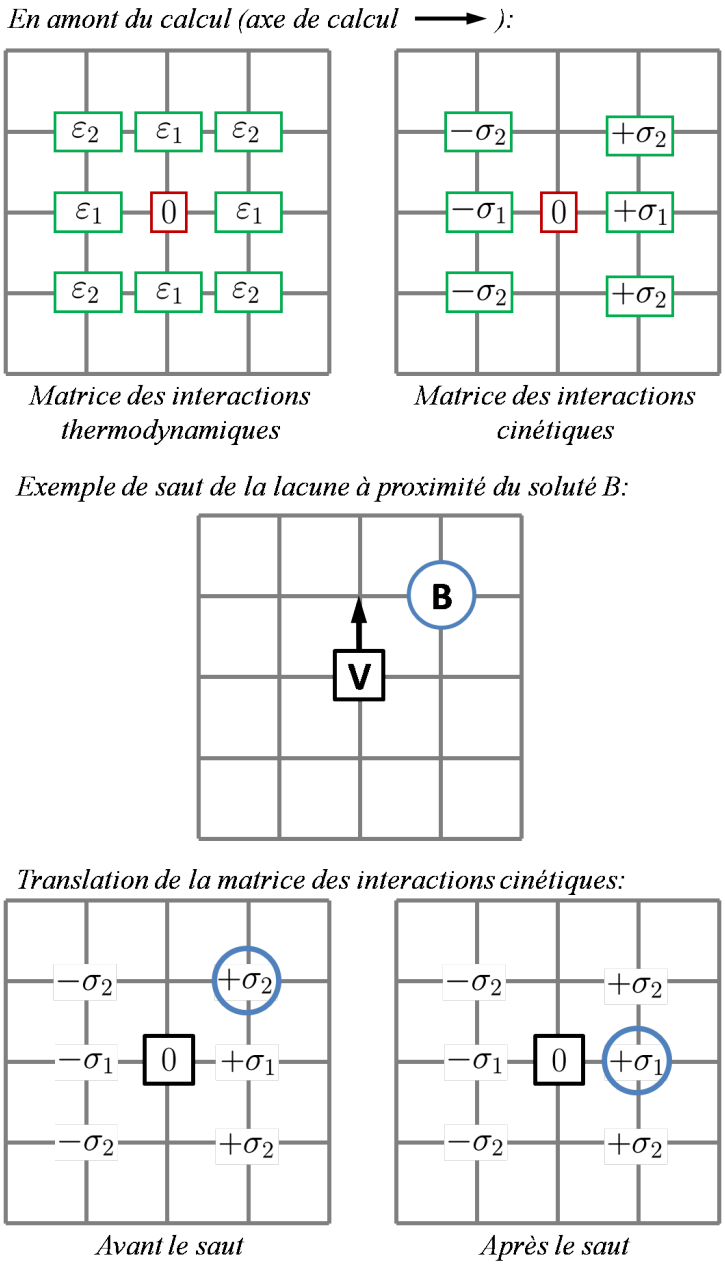



FIGURE 2.9 – Exemple d'utilisation des matrices des interactions thermodynamiques et cinétiques (en 2D pour faciliter la visualisation). Celles-ci sont calculées en amont de l'application de la méthode SCMF à proprement parlé. Il est intéressant de noter que la matrice des interactions thermodynamiques possède la symétrie du cristal, alors que celle des interactions cinétiques dépend de l'axe de calcul. L'exemple ci-dessus considère un Hamiltonien et un Hamiltonien effectif comprenant tous les deux les paires $1^{er}$ et $2^{nd}$ voisins. On considère un saut de lacune vers un site $1^{er}$ voisin, avec un soluté $B$ à proximité. Pour connaître les interactions cinétiques avant et après le saut, on translate le système de manière à ce que la lacune soit au centre de la matrice. Les coordonnées de $B$ dans ce nouveau repère donne directement accès aux interactions cinétiques. La procédure est identique pour la matrice thermodynamique (non représentée).

## 2.4 Matrices d'Onsager d'amas

La méthode SCMF détaillée dans la section précédente a été appliquée aux paires lacunes-solutés interstitiels de type $VX$, avec $X$ =C, N ou O. Pour passer des coefficients de transports analytiques à une évaluation quantitative, il faut paramétrer la thermodynamique (probabilité d'une configuration) et la cinétique de passage d'une configuration à l'autre (barrières de migration et fréquences d'attaque). La paramétrisation que nous utilisons est détaillée et justifiée dans le prochain paragraphe.

### 2.4.1 Paramétrisation thermodynamique et cinétique

Comme cela a été expliqué dans le premier chapitre, les développements basse température (LTE) permettent de décrire de manière très précise un système avec un nombre limité de configurations prépondérantes (*cf.* Sec. 1.3.3). Lors du calcul de coefficients de transport d'amas, nous ne nous intéressons qu'aux diverses configurations de cet amas, et ces dernières ont déjà été évaluées en combinant notre Hamiltonien d'Ising (développé dans la Sec. 1.3.1) et notre méthode d'échantillonnage de l'espace configurationnel (*cf.* Sec. 1.3.2). Les moyennes thermodynamiques seront donc effectuées en affectant à chaque configuration un poids issu du calcul LTE.

La paramétrisation cinétique pose plus de difficultés. La première méthode (et la plus simple) consiste à considérer l'énergie de col comme une constante, indépendante de l'environnement chimique local de l'atome qui migre. Cette constante est simplement déterminée à partir de la migration d'une espèce isolée en volume, obtenue par calcul DFT [19] ou par mesure de coefficients de diffusion de traceurs [213]. La barrière de migration $(E_m)$ sera alors contrôlée par la thermodynamique, et plus précisément par l'énergie des liaisons à couper $(E_{LC})$ pour arracher l'atome qui saute (plus une éventuelle lacune) à la configuration l, comme cela est représenté Fig. 2.10 a), $E_m(1 \to 2) = E_{col} - E_{LC}(1)$.

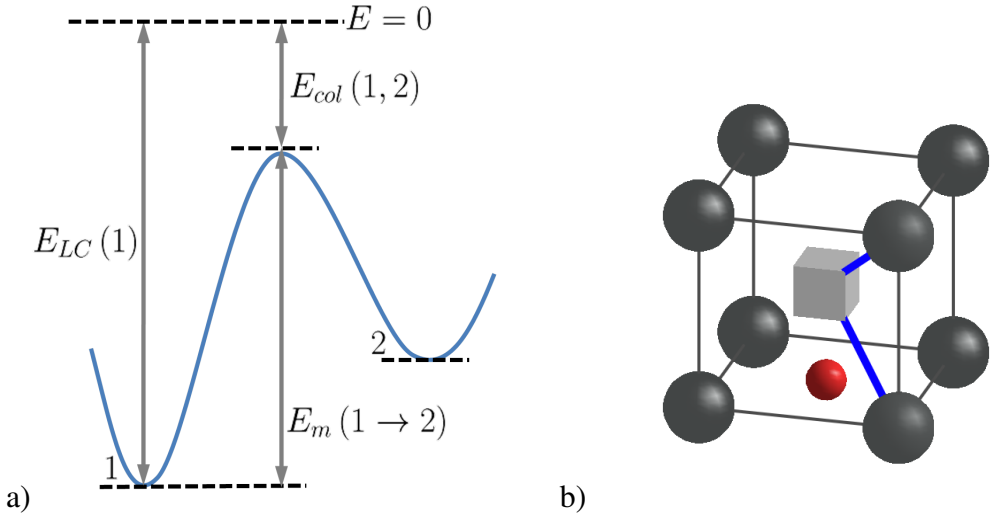



FIGURE 2.10 – Le schéma a) représente un modèle de liaison coupées, qui permet de calculer l'énergie de migration entre l'état 1 et l'état 2. Le schéma b) montre deux sauts de la lacune qui, dans notre modélisation thermodynamique où les liaisons fer-soluté ne sont pas explicitement décrites, ont la même énergie de liaisons coupées.

Le premier défaut de ce modèle est qu'il donne des barrières de migration qui sont en moyenne

plus élevées que les résultats DFT, car il ne prend pas en compte l'abaissement de l'énergie de col dû à l'environnement chimique local. Le schéma b) de la Fig. 2.10 montre un exemple de deux sauts possibles de la lacune qui ne sont pas différenciés par un modèle à énergie de col constant alors que les énergies de migration qui leur sont associées sont très différentes. En effet, l'un des sauts oblige l'atome de fer à passer très proche de l'atome de soluté, ce qui est énergétiquement défavorable, tandis que l'autre saut conduit la lacune à s'éloigner du soluté. D'après les calculs DFT, dans le cas où le soluté est un atome de carbone le premier saut est impossible tandis que le second saut a une barrière basse de migration $E_m = 0.55$ eV[19]. Ainsi un modèle à énergie de col constante perd une grande partie[5] des effets de corrélations cinétiques en considérant deux sauts très différents comme équivalents.

Une évaluation correcte des corrélations cinétiques (et des phénomènes qui en résultent, par exemple les couplages de flux) nécessite donc d'utiliser des modèles plus évolués. Une extension directe du modèle précédent consiste à prendre une énergie de col qui est fonction de l'environnement local. Cette dépendance peut être plus ou moins compliquée. Il est assez naturel de s'inspirer des développements de modèles thermodynamiques et de construire un Hamiltonien spécifique aux atomes situés en position de col. L'ajustement de ce type de modèle est délicat. Dans les systèmes que nous étudions, les configurations stables du système sont difficiles à reproduire et nécessitent d'utiliser des interactions à 2, 3 et 4 corps. On s'attend à ce que les configurations du système où au moins un atome se trouve en position de col soient encore plus sensibles à l'environnement chimique local que les configurations stables. *A priori*, la structure mathématique de l'Hamiltonien de col doit donc être au moins aussi compliquée que celle de l'Hamiltonien des positions stables. L'ajustement de l'Hamiltonien de col nécessite donc un grand nombre de données DFT qui ne sont pas toujours disponibles. D'autres part, dans un modèle de liaisons coupées, les deux énergies $E_{col}$ et $E_{LC}$ sont calculées indépendamment l'une de l'autre, et donc leurs erreurs se cumulent, ce qui peut aboutir à des énergies de migrations incohérentes (très élevées ou au contraire très négatives). Nous avons tenté d'ajuster un tel modèle, mais nous manquions de données DFT et le modèle construit n'était pas suffisamment stable, ni suffisamment prédictif.

Nous nous sommes donc tournés vers un modèle cinétique plus simple, communément appelé KRA (Kinetically Resolved Activation barriers) ou LIMB (Linear Interpolation of Migration Barrier) [306, 305], schématisé Fig. 2.11. Ce modèle consiste à déduire l'énergie de col à partir de la moyenne des énergies de départ et d'arrivée à laquelle on ajoute une quantité $Q$, que nous choisissons constante, mais qui peut dépendre de l'environnement chimique local.

5. Il semble que seule la partie géométrique (*i.e.* liée à la coordinence du réseau) des corrélations cinétiques soit conservée.

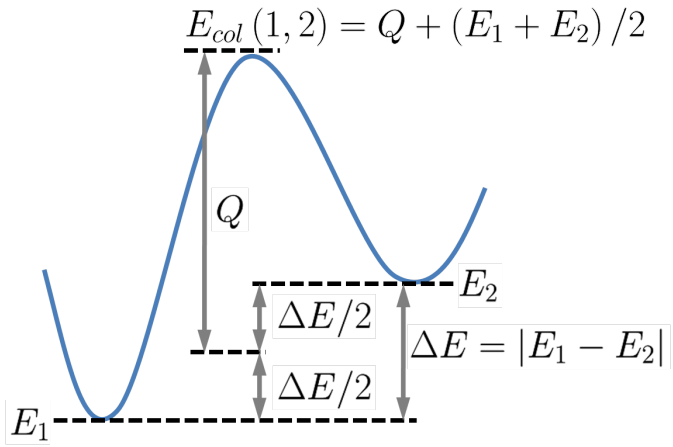



FIGURE 2.11 – Schéma récapitulant l'approche KRA (Kinetically Resolved Activation barrier). L'énergie de col est obtenue en ajoutant une quantité $Q$ (constante ou non) à la moyenne des énergies de départ et d'arrivée du système.

Par rapport à un modèle de type liaisons coupées, le modèle KRA a l'avantage de définir l'énergie de col relativement aux énergies des configurations de départ et d'arrivée. Cela évite d'avoir de grandes barrières de migration lorsque le système passe d'une configuration particulièrement stable à une autre moins stable. D'autre part, l'énergie de col varie avec les configurations explorées, ce qui produit une grande variété de barrières de migration et donc génère des corrélations cinétiques. En revanche, ce modèle fait intervenir la configuration d'arrivée du système alors que physiquement, rien ne laisse supposer un lien direct entre l'énergie de la configuration d'arrivée et l'énergie de l'atome en position de col.

Un modèle KRA à $Q$ constant est simple à implémenter, puisqu'il s'appuie sur les Hamiltoniens que nous avons déjà développés (*cf.* annexe B) mais qu'en est-il de sa capacité prédictive ? La Fig. 2.12 montre une comparaison entre les barrières de migration issues d'un modèle KRA à $Q$ constant et les barrières de migration calculées en DFT. Notons qu'il y a une valeur de $Q$ pour chaque espèce, et l'on choisit la valeur correspondant à l'espèce qui effectue le saut.

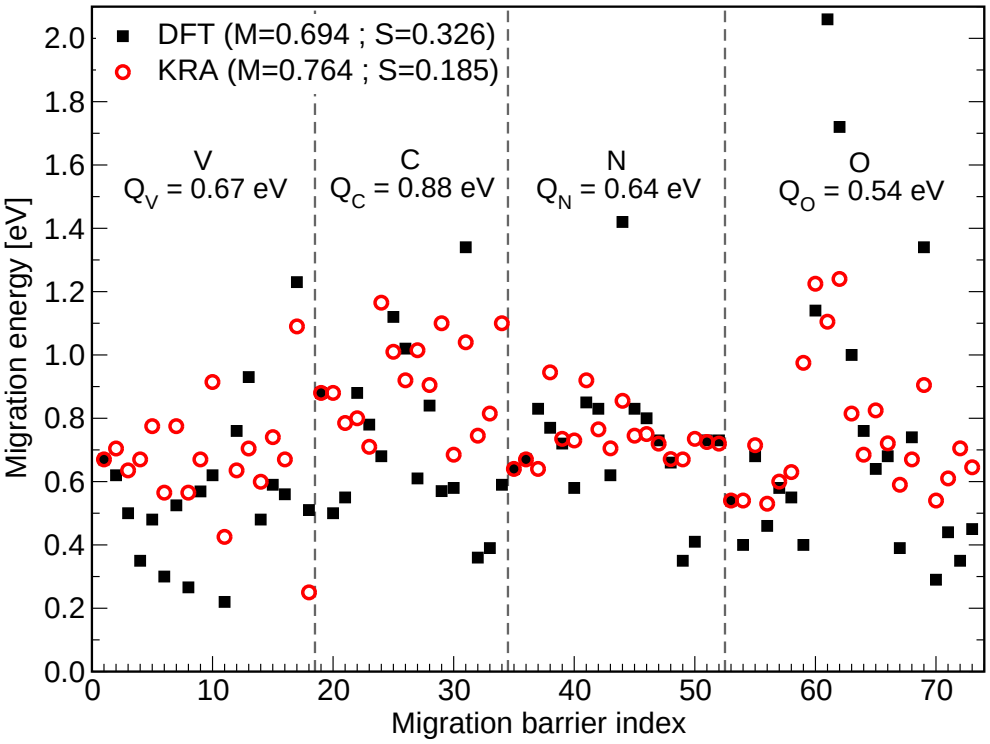



FIGURE 2.12 – Comparaison entre différentes barrières de migration calculées en DFT (carrés noirs) et estimées avec l'approximation KRA (cercles rouges). L'axe des abscisses correspond à un classement arbitraire des barrières et n'a aucune signification physique. Le graphe est découpé en 4 parties, correspondant chacune à un système, Fe-$V$, Fe-$V$-C, Fe-$V$-N et Fe-$V$-O (de gauche à droite). Les valeurs de $Q$ utilisées pour chaque espèce sont rappelées. Dans les deux approches (DFT et KRA) la moyenne $(M)$ et l'écart-type $(S)$ des énergies de migration obtenues sont indiquées dans la légende.

Bien évidemment, on ne peut pas dire que les deux modèles soient en très bon accord, et le KRA n'est donc pas à proprement parler un modèle prédictif. Cependant, il convient de remarquer quelques points intéressants :

- le modèle cinétique KRA à $Q$ constant, malgré sa simplicité, permet bien d'obtenir une variété d'énergies de migration ;
- la moyenne des barrières obtenues pour les petits amas $V_nX_m$ est inférieure à celle issues des calculs DFT. En règle générale, le KRA a donc tendance à minimiser les barrières de migration, ce qui est certainement dû au fait que l'énergie de col soit définie relativement aux énergies des configurations stables ;
- l'écart-type des énergies de migration obtenues en KRA est inférieur à celui issu des calculs DFT. Cela signifie que les variations d'énergies de migration sont moins importantes en KRA. Comme les corrélations cinétiques sont dues à des différences de fréquences de saut, on s'attend donc à avoir moins de corrélations cinétiques lorsque le paramétrage des fréquences de saut est effectuée avec le KRA.

L'avantage de la méthode SCMF comparée à une simulation de type Monte Carlo, est que chaque fréquence de saut apparaît analytiquement. Cela nous permet d'adopter une approche hybride pour la paramétrisation cinétique. En règle générale, les énergies de migration sont obtenues d'après le modèle KRA,

sauf si ces barrières ont été calculées en DFT, auquel cas nous utilisons directement la valeur DFT. Dans ce dernier cas, il faut cependant réaliser quelques manipulations sur les données DFT pour s'assurer du respect du bilan détaillé (Eq. 1.1). En effet, pour utiliser les énergies de migration DFT entre deux états 1 et 2 ($E_m(1 \to 2)$ et $E_m(2 \to 1)$), il faut s'assurer que la différence $[E_m(1 \to 2) - E_m(2 \to 1)]$ soit exactement égale à la différence d'énergie entre l'état 1 et l'état 2, $[E_2 - E_1]$. Or, les différences d'énergie entre deux états sont calculées avec notre modèle d'interaction (Hamiltonien sur réseau), et peuvent également varier en fonction des conditions des calcul DFT (pression constante ou volume constant). Pour pallier à ces écarts, nous adoptons le raisonnement suivant : l'énergie de col $E_{col}(1,2)$ pour passer de l'état 1 vers l'état 2 est d'abord calculée comme la somme de l'énergie de l'état 1 donnée par notre Hamiltonien et de l'énergie de migration associée à ce saut calculée en DFT.

$$E_{col}(1,2) = E_1^{Hamiltonien} + E_m^{DFT}(1 \to 2). \tag{2.71}$$

De la même manière, l'énergie de col pour passer de l'état 2 vers l'état 1 s'écrit :

$$E_{col}(2,1) = E_2^{Hamiltonien} + E_m^{DFT}(2 \to 1). \tag{2.72}$$

La condition de bilan détaillé impose l'égalité $E_{col}(1,2) = E_{col}(2,1)$. Nous calculons donc une énergie de col moyenne,

$$E_{col}^{moy} = \frac{E_{col}(1,2) + E_{col}(2,1)}{2}. \tag{2.73}$$

Les énergies de migration finalement utilisées pour le calcul des coefficients de transport sont ensuite déduites de cette énergie de col moyenne :

$$\begin{aligned} E_m(1 \to 2) &= E_{col}^{moy} - E_1^{Hamiltonien}, \\ E_m(2 \to 1) &= E_{col}^{moy} - E_2^{Hamiltonien}. \end{aligned} \tag{2.74}$$

Ainsi, nous n'utilisons pas directement les énergies de migration issues de la DFT, mais des valeurs corrigées de celles-ci qui, associées à notre modèle d'interaction, permettent de respecter le bilan détaillé de façon exacte :

$$E_m(i \to j) = E_m^{DFT}(i \to j) + \frac{1}{2}\left[\left(E_j^{Hamiltonien} - E_i^{Hamiltonien}\right) - \left(E_j^{DFT} - E_i^{DFT}\right)\right]. \tag{2.75}$$

En pratique, le terme à l'intérieur du crochet de l'Eq. 2.75 est relativement faible (mais pas négligeable) car notre Hamiltonien est ajusté sur les énergies de liaison DFT. Toutes les fréquences de saut DFT qui ont servi à cette procédure de paramétrisation sont issues de la Réf. [19]. Pour donner un ordre de grandeur, le calcul des coefficients de transport d'une paire $VX$ avec des interactions thermodynamiques jusqu'au $6^{èmes}$ nn fait apparaître un jeu de 19 fréquences de sauts dont 9 ont été calculées en DFT. Lorsque l'on s'intéresse à des amas plus gros (*e.g.* $VX_2$), le nombre de fréquences de saut possibles augmente rapidement (68), et la proportion des fréquences de saut évaluées en DFT diminue (14/68).

Les valeurs des préfacteurs de diffusion proviennent quant à elles des mesures expérimentales de coefficients de diffusion de traceur [213]. Il y en a un par espèce et nous supposons qu'ils ne sont pas fonction de l'environnement local, simplement parce que nous ne possédons pas de méthode fiable et efficace permettant de calculer ces variations. Le tableau 2.4 résume les données utilisées pour les préfacteurs de diffusion :

| | V (échange avec Fe) | C | N | O |
|---|---|---|---|---|
| $D_0$ $[m^2/s]$ | $6.7 \times 10^{-6}$ | $1.8 \times 10^{-6}$ | $5.0 \times 10^{-7}$ | $1.0 \times 10^{-6}$ |
| $E_m$ $[eV]$ | 0.67 | 0.88 | 0.64 | 0.54 |

TABLE 2.4 – Préfacteurs de diffusion et énergie de migration de monomères utilisés pour chacune des espèces étudiées.

### 2.4.2 Étude de la convergence des interactions cinétiques et des coefficients de transport

Nous pouvons mettre à profit la rapidité du code et le libre choix de la portée des interactions cinétiques pour étudier la convergence des interactions cinétiques et des coefficients de transport. Une étude de ce type est présentée ci-dessous (Fig. 2.13), sur l'exemple du calcul des coefficients de transport d'un amas VC avec des interactions thermodynamiques allant jusqu'au $6^e$ voisin. Pour un modèle énergétique donné (interactions thermodynamique et fréquences de saut) on fait varier la portée des interactions cinétiques de paires incluses dans l'Hamiltonien effectif. Les carrés gris de la Fig. 2.13a) montre l'évolution du nombre d'interactions cinétiques (en abscisse) avec la portée de ces interactions (échelle des ordonnées à droite du graphe). Rappelons que la méthode SCMF permet de calculer la valeur des deux composantes de ces interactions cinétiques, la composante selon $\vec{\nabla}\mu_V$ et celle selon $\vec{\nabla}\mu_C$. Les cercles bleus et orange de la Fig. 2.13a) correspondent respectivement à l'amplitude de chacune de ces composantes, pour un calcul qui considère 143 interactions cinétiques, soit une portée de l'Hamiltonien effectif d'environ 4.3 paramètres de maille du fer-$\alpha$. La Fig. 2.13b) montre l'évolution de quelques coefficients de transport en fonction du nombre d'interactions cinétiques incluses dans l'Hamiltonien effectif.

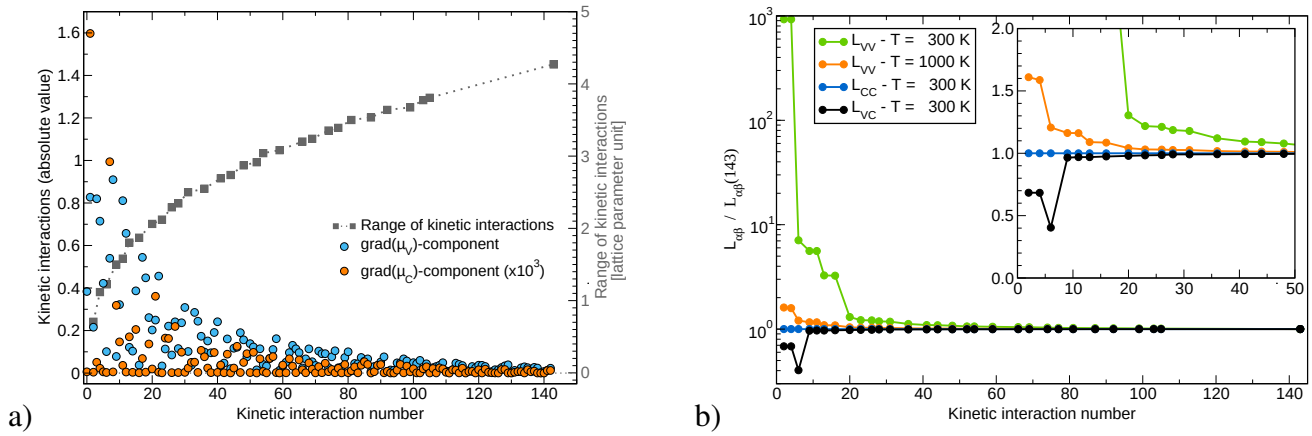



FIGURE 2.13 – Le graphe a) montre la valeur absolue des interactions cinétiques en fonction d'un numéro qui leur est attribué. Ce numéro est relié à la distance de ces interactions cinétiques, comme le montre la courbe grise. Les interactions cinétiques ont deux composantes, une selon $\vec{\nabla}\mu_V$ (points verts) et l'autre selon $\vec{\nabla}\mu_C$ (points bleu). Le graphe b) montre, sur le même exemple (paire VC), la convergence avec le nombre d'interactions cinétiques des coefficients de transport (normalisés par la valeur obtenue avec 143 interactions cinétiques).

On voit qu'avec la distance, les deux composantes des interactions cinétiques (une selon chaque

gradient d'espèce) convergent vers 0, ce qui s'accorde bien avec l'idée que plus on regarde des trajectoires à longue portée, et plus les corrélations cinétiques diminuent. Sur le second graphe, on voit que les coefficients de transports d'amas sont convergés à partir d'environ 30 interactions cinétiques, sauf pour le coefficient $L^{eq}_{VV}(VC)$ à $T = 300$ K qui nécessite des interactions à plus longue portée. On note également une grande différence d'amplitude des deux composantes des interactions cinétiques, qui se retrouve dans le fait que, sur cet exemple, le coefficient $L^{eq}_{CC}(VC)$ converge beaucoup plus vite que le coefficient $L^{eq}_{VV}(VC)$. Le calcul des coefficients de transports dans les cas concentrés (au moins 3 constituants) est coûteux en temps de calcul car il faut réaliser des moyennes thermodynamiques à 4 points. Une étude de convergence sur les cas dilués (2 constituants) permet d'avoir une idée de la portée des interactions cinétiques nécessaires (en d'autres termes le volume où les corrélations cinétiques sont non négligeables) pour obtenir des coefficient de transport convergés. Il est ainsi possible de minimiser le nombre de classes d'interactions cinétiques à inclure dans le calcul. Notons que dans le cas d'un alliage substitutionnel dilué, il est possible d'établir une loi de récurrence entre les interactions cinétiques à partir d'une certaine distance, et ainsi d'obtenir les coefficients de transport exacts [221, 6, 15, 35].

### 2.4.3 Comparaison SCMF/AKMC

Nous avons expliqué au § 1.4 pourquoi les simulations Monte Carlo n'étaient pas bien adaptées à l'étude thermodynamique des solutions solides très diluées Fe-$V$-$X$. De même, l'étude cinétique de ces systèmes par un algorithme AKMC (Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique) est limitée par des problèmes de piégeage cinétique. En effet, le nombre d'échantillonnages (ou pas Monte Carlo) nécessaires à une bonne exploration du paysage énergétique est proportionnel au rapport entre la plus petite fréquence de saut et la plus grande. La forte attraction (ou répulsion) entre lacunes et solutés interstitiels implique une importante variabilité des fréquences de saut accessibles au système, ce qui rend l'algorithme à temps de résidence inefficace, le système étant piégé dans certaines configurations métastables liées entre elles par des fréquences de saut faibles.

Afin de valider notre calcul SCMF, nous avons modifié les paramètres cinétiques du système (1 lacune + 1 atome de carbone dans une matrice de Fer). Les énergies de col ont été ajustées de manière à réduire les écarts de fréquences de saut (suffisamment pour réduire le piégeage numérique, mais pas trop pour conserver des corrélations cinétiques), et les préfacteurs de diffusion ont été modifiés pour avoir des statistiques de sauts similaires pour la lacune et le carbone. Même dans ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir une mesure Monte Carlo des coefficients extra-diagonaux qui soit fiable (trop grande variabilité statistique). La Fig. 2.14 montre donc la comparaison SCMF/AKMC uniquement pour les coefficients diagonaux, $L_{CC}$ et $L_{VV}$, et nous donne confiance dans l'utilisation de la méthode SCMF pour calculer ce type de quantité.

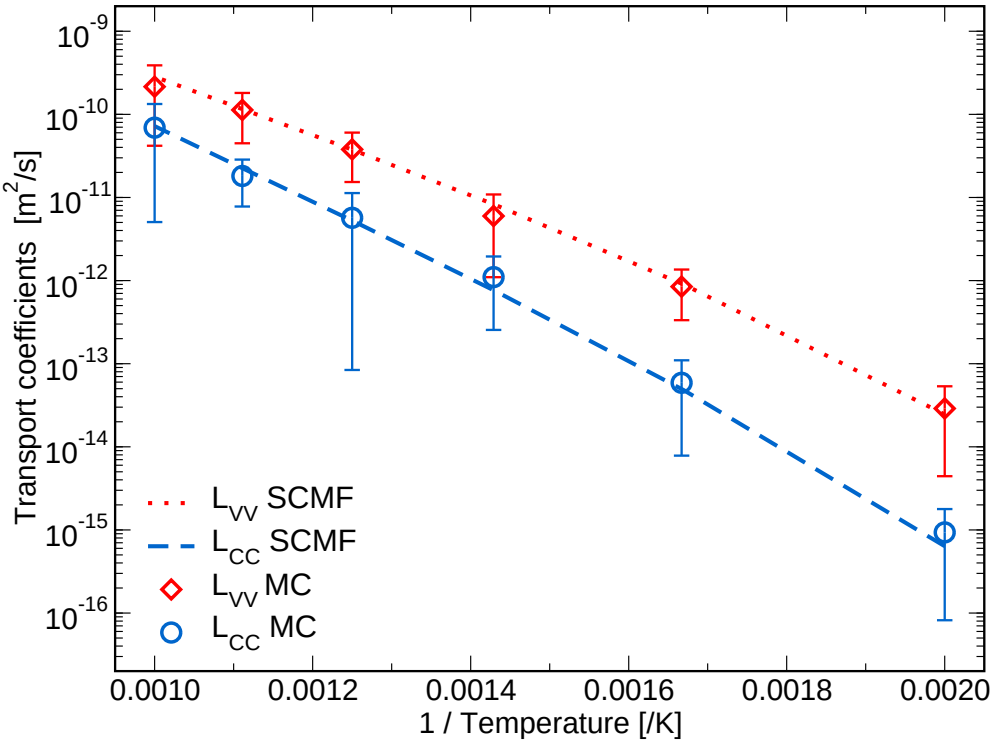



FIGURE 2.14 – Comparaison entre la procédure SCMF (lignes) et une mesure AKMC (symboles) des coefficients de transports diagonaux pour un système contenant une lacune et un atome de carbone.

### 2.4.4 Exemple de calcul SCMF simplifié pour une paire $VX$

Dans ce paragraphe nous présentons un exemple simple de calcul de coefficient de transport via la méthode SCMF. D'une part, cela permet d'expliquer la procédure SCMF sur un cas pratique, et d'autre part, cela permet de montrer comment, techniquement, on est capable d'identifier les différentes contributions au transport des amas. Le cas traité est celui d'une paire lacune-soluté interstitiel, avec interactions thermodynamiques de paire aux $1^{ers}$ et $2^{nds}$ voisins (2 interactions thermodynamiques) et interactions cinétiques de paires jusqu'aux $5^{èmes}$ voisins (4 interactions cinétiques par rapport à l'axe de calcul $[100]$). La lacune effectue des sauts aux $3^{èmes}$ voisins, tandis que le soluté effectue des sauts aux $1^{ers}$ voisins. Les différentes configurations thermodynamiques (a), fréquences de sauts (b) et interactions cinétiques (c) qui interviennent dans le calcul sont représentées sur la Fig. 2.15 :

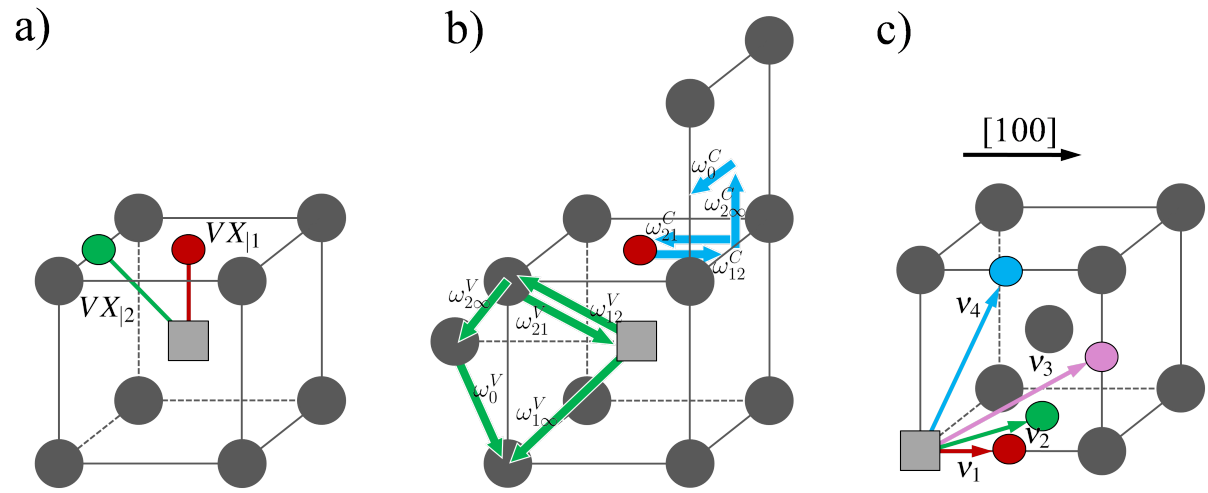



FIGURE 2.15 – a) Schéma des deux interactions thermodynamiques considérées dans notre exemple, $1^{ers}$ nn (en rouge) et $2^{èmes}$ nn (en vert) ; b) Représentation des différentes fréquences de sauts intervenant dans le calcul des coefficients de transport de la paire $VX$ ; c) Schéma des représentants de chacune des 4 classes d'interactions cinétiques utilisées dans cet exemple. L'axe de calcul est la direction $[100]$.

L'application directe de la méthode SCMF (*cf.* § 2.3.1) donne les matrices $T$, $M$, $\Lambda$ et $\Lambda^{(0)}$, où $W_{ij}^{\alpha} = p_i \omega_{i\to j}^{\alpha} = p_j \omega_{j\to i}^{\alpha}$, avec $p_i$ la probabilité d'une configuration particulière $i$, et $\omega_{i\to j}^{\alpha}$ la fréquence de saut correspondant au passage de la configuration $i$ à la configuration $j$ par la migration d'un atome d'espèce $\alpha$ (qui inclut le préfacteur de diffusion, $\omega_{i\to j}^{\alpha}$ s'exprime donc en $\left[m^2.s^{-1}\right]$).

$$T = \begin{pmatrix} T_D(1) & -4W_{12}^X & 0 & 0 \\ -W_{12}^X & T_D(2) & -W_{2\infty}^X & -2W_{2\infty}^V - W_{2\infty}^X \\ 0 & -W_{2\infty}^X & T_D(3) & 0 \\ 0 & -2W_{2\infty}^V - W_{2\infty}^X & 0 & T_D(4) \end{pmatrix}, \tag{2.76}$$

avec :

$$T_D = \begin{pmatrix} 4\left(W_{12}^V + W_{1\infty}^V + W_{12}^X\right) \\ 2\left(W_{12}^V + W_{12}^X + W_{2\infty}^X + 3W_{2\infty}^V\right) \\ 2W_{2\infty}^V + W_{2\infty}^X + 6W_0^V + 3W_0^X \\ 2W_{2\infty}^V + W_{2\infty}^X + 6W_0^V + 3W_0^X \end{pmatrix}, \tag{2.77}$$

$$M = \begin{pmatrix} 4\left(W_{12}^V - W_{1\infty}^V\right) & 0 \\ 2\left(W_{12}^V - W_{2\infty}^V\right) & \left(W_{2\infty}^X - W_{12}^X\right) \\ 2\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) & 0 \\ 2\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) & \left(W_0^X - W_{2\infty}^X\right) \end{pmatrix}, \tag{2.78}$$

$$\Lambda^{(0)} = \begin{pmatrix} 24\left(W_{12}^V + W_{1\infty}^V + 3W_{2\infty}^V\right) + 2880W_0^V & 0 \\ 0 & 8\left(W_{12}^X + W_{2\infty}^X\right) + 484W_0^X \end{pmatrix}, \tag{2.79}$$

$$\Lambda = \begin{pmatrix} 8\left(W_{12}^V - W_{1\infty}^V\right) & 16\left(W_{12}^V - W_{2\infty}^V\right) & 16\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) & 16\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) \\ 0 & 8\left(W_{2\infty}^X - W_{12}^X\right) & 0 & 8\left(W_0^X - W_{2\infty}^X\right) \end{pmatrix}. \tag{2.80}$$

Les matrices $T$ et $M$ permettent d'obtenir le vecteur $K$ qui contient les valeurs des interactions cinétiques (*cf.* Eq. 2.52), que nous n'expliciterons pas. Ces interactions ont deux composantes, une suivant $\vec{\nabla}\mu_V$ et une suivant $\vec{\nabla}\mu_X$ :

$$K = \begin{pmatrix} \nu_1^{VX}\left(\nabla\mu_V\right) & \nu_1^{VX}\left(\nabla\mu_X\right) \\ \nu_2^{VX}\left(\nabla\mu_V\right) & \nu_2^{VX}\left(\nabla\mu_X\right) \\ \nu_3^{VX}\left(\nabla\mu_V\right) & \nu_3^{VX}\left(\nabla\mu_X\right) \\ \nu_4^{VX}\left(\nabla\mu_V\right) & \nu_4^{VX}\left(\nabla\mu_X\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla\mu_V \\ \nabla\mu_X \end{pmatrix}. \tag{2.81}$$

Regardons de plus près les coefficients de transport obtenus par l'Eq. 2.54, par exemple le coefficient $L_{VV}$ (le raisonnement est le même pour les autres coefficients). Pour simplifier la lecture, $\nu_i^{VX}\left(\nabla\mu_V\right)$ sera simplement notée $\nu_i$ :

$$\begin{aligned} k_B T L_{VV} &= 24\left(W_{12}^V + W_{1\infty}^V + 3W_{2\infty}^V\right) + 2880W_0^V \\ &+ 8\left(W_{12}^V - W_{1\infty}^V\right) \times \nu_1 \\ &+ 16\left(W_{12}^V - W_{2\infty}^V\right) \times \nu_2 \\ &+ 16\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) \times \nu_3 \\ &+ 16\left(W_{2\infty}^V - W_0^V\right) \times \nu_4. \end{aligned} \tag{2.82}$$

Nous réécrivons alors cette expression en regroupant les fréquences de saut :

$$\begin{aligned} k_B T L_{VV} &= W_{12}^V (24 + 8\nu_1 + 16\nu_2) \\ &+ W_{1\infty}^V (24 - 8\nu_1) \\ &+ W_{2\infty}^V (72 - 16\nu_2 + 16\nu_3 + 16\nu_4) \\ &+ W_0^V (2880 - 16\nu_3 - 16\nu_4) . \end{aligned} \tag{2.83}$$

Les fréquences de saut $W_{ij}^{\alpha}$ nous renseignent sur les configurations impliquées lors d'un saut donné : $W_{12}^V$ correspond à un saut de migration de l'amas (les deux constituants sont en interaction thermodynamique avant et après le saut), $W_{1\infty}^V$ et $W_{2\infty}^V$ correspondent à des sauts d'association/dissociation de l'amas (les deux constituants sont en interaction thermodynamique avant ou après le saut) et $W_0^V$ correspondent à des sauts de monomères, $i.e.$ qui ne rentrent pas dans le coefficient de transport de l'amas $VX$. Ainsi, les interactions cinétiques peuvent être vues comme de simples corrections qui réduisent l'efficacité de chaque saut, à cause d'aller-retours sans diffusion à longue distance. La méthode SCMF donne les coefficients de transport d'équilibre correspondant au système complet, soit d'après l'Eq. 2.69 appliquée à notre cas d'étude (système ne contenant qu'une lacune et un soluté) :

$$L_{VV} = [V]^{eq} L_{VV}^{eq}(V) + [X]^{eq} L_{VV}^{eq}(X) + [VX]^{eq} L_{VV}^{eq}(VX) . \tag{2.84}$$

Le second terme est nul ($L_{VV}^{eq}(X) = 0$) et les deux autres termes sont obtenus par identification des fréquences de sauts $W_{ij}^{\alpha}$ :

$$\begin{cases} k_B T [VX]^{eq} L_{VV}^{eq}(VX) = W_{12}^V (24 + 8\nu_1 + 16\nu_2) \\ \qquad\qquad + W_{1\infty}^V (24 - 8\nu_1) + W_{2\infty}^V (72 - 16\nu_2 + 16\nu_3 + 16\nu_4) \\ k_B T [V]^{eq} L_{VV}^{eq}(V) = W_0^V [2880 - 16\nu_3 - 16\nu_4] \end{cases} . \tag{2.85}$$

Sur la dernière ligne de l'Eq. 2.85, le coefficient 2880 vient de la taille de la boîte de calcul. Cette boîte a été prise aussi petite que possible pour limiter le temps de calcul. Dans l'idéal, on devrait faire le même calcul pour une boîte beaucoup plus grande pour permettre à la lacune et au soluté d'être à n'importe quelle distance l'un de l'autre, ce qui fera augmenter ce coefficient (qui correspond en fait à un contre-terme dans le développement basse-température, associé à une paire $VX$ dissociée). Ce coefficient devient alors prépondérant devant les deux termes liés aux corrélations cinétiques et ces derniers peuvent donc être négligés. On a alors $[V]^{eq} L_{VV}^{eq}(V) \simeq g_\infty p_\infty \omega_0^V$, où $g_\infty$ est le coefficient relié à l'entropie de configuration d'une paire lacune-soluté dissociée (et qui dépend donc de la taille de boîte), et $p_\infty$ est la probabilité d'une configuration particulière de paire lacune-soluté dissociée. Notre système d'étude étant traité dans l'ensemble canonique (nombre de constituants fixés), les définitions des probabilités d'amas issues des LTE (*cf.* § 1.4.1.1) permettent d'écrire les relations suivantes : $[V]^{eq} = [C]^{eq} = g_\infty p_\infty$. Ainsi, on trouve que pour un système de grande taille, $L_{VV}^{eq}(V) = \omega_0^V / k_B T$ : le coefficient de transport d'une lacune isolée correspond, comme on peut s'y attendre intuitivement, au coefficient de diffusion de cette lacune (au facteur $k_B T$ près, mais rappelons que ce facteur découle du choix arbitraire que nous avons fait de l'inclure dans le coefficient de transport plutôt que dans la force motrice).

La première ligne de l'équation 2.85 mise en relation avec l'Eq. 2.66 fait apparaître la décomposition des coefficients de transports d'amas en coefficients de mobilité $\left(L_{VV}^{eq}(VX)_{|M}\right)$ et d'association/dissociation (respectivement $L_{VV}^{eq}(VX)_{|A}$ et $L_{VV}^{eq}(VX)_{|D}$, égaux par le principe de bilan détaillé) :

$$L_{VV}^{eq}(VX) = L_{VV}^{eq}(VX)_{|M} + L_{VV}^{eq}(VX)_{|A} + L_{VV}^{eq}(VX)_{|D}. \tag{2.86}$$

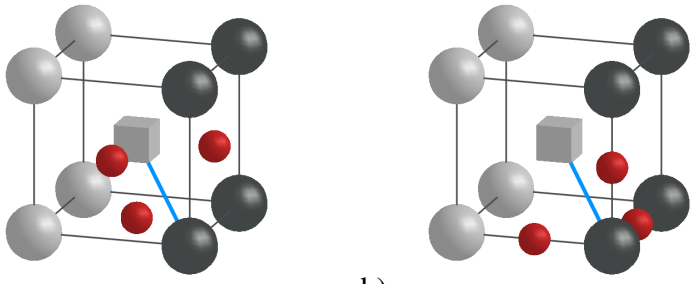
Dans un premier temps, nous allons supposer que les interactions cinétiques prennent la même valeur pour toutes les composantes des coefficients de transport. Une discussion complète de ce point est proposée dans le paragraphe suivant (§ 2.4.5).

$$\begin{cases} L_{VV}^{eq}(VX)_{|M} &= p_1\omega_{12}^V(24+8\nu_1+16\nu_2)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ \\ L_{VV}^{eq}(VX)_{|A} &= L_{VV}^{eq}(VX)_{|D} \\ &= p_1\omega_{1\infty}^V(12-4\nu_1)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ &+ p_2\omega_{2\infty}^V(36-8\nu_2+8\nu_3+8\nu_4)/(g_1p_1+g_2p_2), \end{cases} \tag{2.87}$$

car dans le système où nous effectuons le calcul, la concentration $[VX]^{eq}$ s'exprime simplement : $[VX]^{eq} = g_1p_1 + g_2p_2$. Allons encore un peu plus loin dans cette décomposition en prenant en exemple $L_{VV}^{eq}(VX)_{|M}$ :

$$\begin{aligned} L_{VV}^{eq}(VX)_{|M} &= p_1\omega_{12}^V(24+8\nu_1+16\nu_2)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ &= p_1\omega_{12}^V(12+4\nu_1+8\nu_2)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ &+ p_2\omega_{21}^V(12+4\nu_1+8\nu_2)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ &= 2g_1p_1\omega_{12}^V(1+\nu_1/3+2\nu_2/3)/(g_1p_1+g_2p_2) \\ &+ g_2p_2\omega_{21}^V(1+\nu_1/3+2\nu_2/3)/(g_1p_1+g_2p_2). \end{aligned} \tag{2.88}$$

En effet $g_1 = 6$ et $g_2 = 12$. Cette dernière expression met en avant le rôle de chaque type de saut ($\omega_{12}^V$ et $\omega_{21}^V$) qui sont pondérés par la proportion qu'occupe la configuration de départ du saut parmi toutes les configurations de l'amas (respectivement $g_1p_1/(g_1p_1+g_2p_2)$ et $g_2p_2/(g_1p_1+g_2p_2)$), le nombre de sauts moyen accessibles à une configuration particulière (respectivement 2 et 1, *cf.* Fig. 2.16) et l'effet des corrélations cinétiques qui agissent en modificateur du facteur unité.



a) b)

FIGURE 2.16 – Dénombrements des nombres de sauts équivalents par configuration de la paire VX. La lacune s'échange avec un atome de fer (liaison bleue). Lorsqu'on effectue la moyenne thermodynamique de cette fréquence de saut en faisant varier la position du soluté, on trouve 3 sites (sphères rouges du schéma a) qui génèrent la fréquence $\omega_{12}^V$ et 3 sites (sphères rouges du schéma b) qui génèrent la fréquence $\omega_{21}^V$. La lacune a 4 sauts équivalents vis-à-vis de l'axe de calcul [100]. Il existe 6 configurations équivalentes VX $1^{ers}$ voisins et 12 configurations équivalentes VX $2^{nds}$ voisins ($i.e.$ $g_1 = 6$ et $g_2 = 12$). Au final, le nombre de saut ayant pour fréquence $\omega_{12}^V$ par configuration $1^{ers}$voisins (la configuration de départ) est $3 \times 4/6 = 2$. Le nombre de saut ayant pour fréquence $\omega_{21}^V$ par configuration $2^{nds}$ voisins est $3 \times 4/12 = 1$.

### 2.4.5 Convergence de la composante mobilité d'un coefficient de transport d'amas

L'exemple précédent montre la richesse de la description des mécanismes de diffusion disponibles grâce aux expressions analytiques issues du SCMF. Dans cet exemple, nous avions supposé que les valeurs des interactions cinétiques (qui sont interprétées comme des modificateurs des fréquences de saut et rendent compte de l'efficacité du saut) étaient indépendantes de la composante calculée (mobilité ou association/dissociation). Dans ce paragraphe, nous discutons cette hypothèse, et montrons qu'il est possible de définir un amas de façon rigoureuse.

La Fig. 2.17 schématise un paire $VX$ et permet de poser les définitions nécessaires à notre explication. La lacune est arbitrairement choisie comme référence du centre de l'amas. et nous supposerons que le soluté est initialement en position 0. Nous avons défini deux rayons, $R_{amas}$ et $R_{corr}$. Le premier ($R_{amas}$) correspond à la définition que l'on se donne de l'amas (ici la paire). Dans l'exemple précédent, nous avions choisi de prendre $R_{amas}$ égal à la portée des interactions thermodynamiques. Ce choix est intuitif (lorsque deux composants ne sont plus en interactions, ils ne forment plus un amas), mais pas nécessairement rigoureux, comme nous allons le montrer. Ainsi, les positions 0 et 1 du soluté correspondent à une paire $VX$, et les positions 2 et 3 du soluté correspondent à une paire dissociée, ne formant plus un amas. Le rayon $R_{corr}$ délimite le volume à l'intérieur duquel on traite les corrélations cinétiques avec le SCMF. En d'autres termes, ce rayon limite la portée des chemins cinétiques pris en compte dans le calcul des interactions cinétiques (matrice $T$, *cf.* Eqs. 2.52 et 2.76). Ainsi, les trajectoires A, B et C seront incluses dans le calcul des coefficients de transport de la paire, et la trajectoire D sera négligée, puisqu'elle sort du volume délimité par $R_{corr}$.

Intéressons-nous maintenant à ce qu'il se passe à l'intérieur de l'amas. La trajectoire C (de la position 0 vers la position 2) correspond à un saut de dissociation, et n'est pas pris en compte dans la composante mobilité des coefficients de transport d'amas. En effet, cette dernière ne comprend que des sauts entre deux configurations qui appartiennent à l'amas, par exemple entre les positions 0 et 1 du soluté.

On peut alors distinguer deux types de trajectoires, celles qui sont entièrement à l'intérieur du volume de définition de l'amas, et celles qui sont en partie situées au-delà de ce volume (mais tout de même à l'intérieur du volume défini par $R_{corr}$). Ces dernières sont a priori de moins en moins probables à mesure que les configurations qu'elles intègrent s'éloignent du volume de définition de l'amas, car en dehors de ce volume les atomes migrent comme des solutés isolés. Leurs corrélations cinétiques sont alors purement géométriques, *i.e.* liées au réseau cristallographique, et convergent avec la longueur des trajectoires. Ainsi, on peut imaginer augmenter le rayon $R_{amas}$ de manière à inclure une partie de ces trajectoires dans le volume de définition de l'amas, de sorte que toutes les trajectoires de type B soient négligeables dans le calcul de la mobilité de l'amas. De cette façon, toutes les trajectoires des constituants d'un amas sont contenues dans le volume de définition de l'amas, ce qui permet clairement de distinguer les cas où l'amas migre comme un objet unique, des cas où il se dissocie.

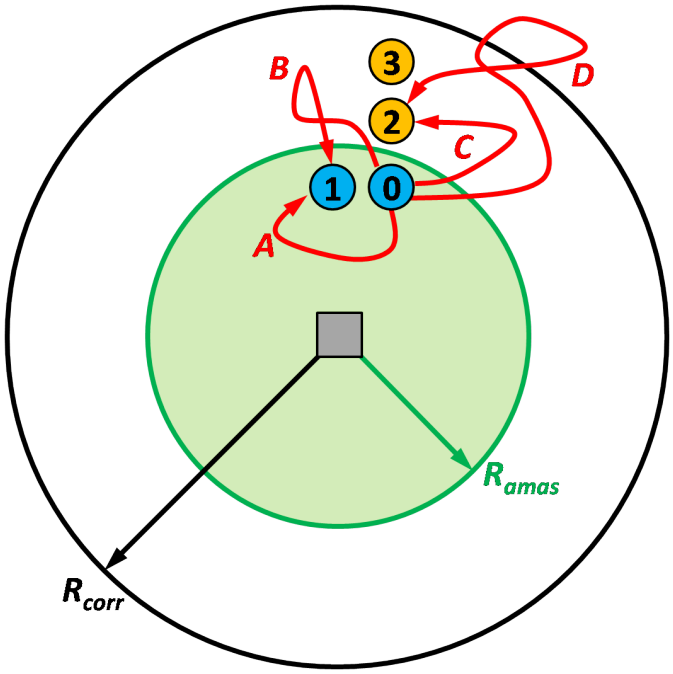



FIGURE 2.17 – Schéma d'une paire $VX$, la lacune (carré gris) étant prise comme référence du centre de l'amas. Le soluté est représenté par une sphère de couleur numérotée. Les lettres A, B, C et D représentent différentes trajectoires cinétiques envisageables pour le soluté.

Comme nous l'avons rappelé, ce sont les matrices $T$ et $M$ qui dans le SCMF permettent de maîtriser les trajectoires accessibles au système, car ce sont ces matrices qui précisent pour chaque configuration de la paire $VX$ quelles fréquences de saut relient les différents sites du réseau cristallin. Ainsi, en sélectionnant les sauts que l'on prend en compte dans ces deux matrices, on est capable de choisir les trajectoires cinétiques incluses dans le calcul, de la même façon que nous avons séparé les composantes de mobilité, d'association et de dissociation en reconnaissant les fréquences de saut dans les matrices $\Lambda$ et $\Lambda^{(0)}$ (*cf.* Eq. 2.87). Si pour un rayon d'amas $R_{amas}$ donné, on effectue l'intégralité du calcul SCMF en n'incluant que les fréquences de saut entre deux positions des solutés appartenant au volume de définition de l'amas, on limite en fait les trajectoires cinétiques des constituants de l'amas aux trajectoires de type A. Lorsque l'on effectue ce calcul dans différents cas, on trouve numériquement que la matrice d'Onsager est composée de quatre coefficients identiques. Nous n'avons pas encore réussi à démontrer cette égalité formellement,

mais cette égalité des différents coefficients de transport d'amas correspond à une conception intuitive de la migration de l'amas comme un objet unique. En effet, la matrice des mobilités de la paire $VX$ s'écrit :

$$\begin{pmatrix} L_{VV}(VX)_{|M} & L_{VX}(VX)_{|M} \\ L_{XV}(VX)_{|M} & L_{XX}(VX)_{|M} \end{pmatrix} = M_{VX} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \tag{2.89}$$

avec $M_{VX}$ la mobilité scalaire de l'amas $VX$. On tire de cette expression les flux de chaque espèce lorsque celles-ci migrent à l'intérieur de la paire $VX$ :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_V(VX) \\ \vec{J}_X(VX) \end{pmatrix} = -M_{VX} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\nabla}\mu_V \\ \vec{\nabla}\mu_X \end{pmatrix}. \tag{2.90}$$

On cherche ensuite à diagonaliser la matrice de mobilité de l'amas, qui possède les valeurs propres 2 et 0. Pour cela, on définit la matrice de passage $P$ :

$$P = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \tag{2.91}$$

En effectuant le changement de base pour l'Eq. 2.90, on obtient une nouvelle équation de la TPI :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_V(VX) + \vec{J}_X(VX) \\ \vec{J}_X(VX) - \vec{J}_V(VX) \end{pmatrix} = -M_{VX} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\nabla}\mu_V + \vec{\nabla}\mu_X \\ \vec{\nabla}\mu_X - \vec{\nabla}\mu_V \end{pmatrix}. \tag{2.92}$$

Le centre de gravité d'un amas étant défini comme la moyenne des positions de ces constituants, il est logique d'adopter une définition similaire pour le flux d'un amas. Ainsi le flux de la paire $VX$ s'écrit comme une moyenne des flux de $V$ et $X$. On voit alors apparaître une mobilité scalaire pour cette paire, et une nouvelle force motrice pour la diffusion de l'amas, qui est la somme des gradients de potentiels chimiques associés à chaque espèce.

$$\vec{J}_{VX} = \frac{\vec{J}_V(VX) + \vec{J}_X(VX)}{2} = -M_{VX}\left(\vec{\nabla}\mu_V + \vec{\nabla}\mu_X\right). \tag{2.93}$$

Cette définition des flux d'amas correspond donc bien à la conception intuitive d'un amas qui migre comme un objet indissociable avec une mobilité unique et intrinsèque.

Nous avons ensuite calculé ce coefficient de mobilité de la paire en fonction du rayon $R_{amas}$ (*cf.* les symboles creux de la Fig. 2.18), à $R_{corr}$ fixé. Pour rappel, cela revient à ne prendre en compte que les fréquences de sauts entre deux configurations de l'amas (*i.e.* où la distance entre $V$ et $X$ est inférieure à $R_{amas}$) dans l'intégralité du calcul SCMF (matrices $T$, $M$, $\Lambda$ et $\Lambda^{(0)}$). Les symboles pleins correspondent aux coefficients de transport totaux d'amas (somme des contributions de mobilité et d'association/dissociation). Pour ce calcul, seuls les sauts entre deux configurations de l'amas (*e.g.* 0 et 1 dans la Fig. 2.17) et ceux entre une configuration de l'amas et une configuration dissociée (*e.g.* 0 et 2 dans la Fig. 2.17) sont inclus dans les matrices $\Lambda$ et $\Lambda^{(0)}$, tandis que les matrices $T$ et $M$ incluent également les sauts entre deux configurations dissociées de l'amas, pour peut que la distance entre la lacune et le soluté soit inférieure à $R_{corr}$. Pour résumer et en s'appuyant sur le schéma de la Fig. 2.17, les composantes mobilité des coefficients de transport d'amas ne comprennent que les trajectoires de type A, tandis que les coefficients de transport totaux $L_{\alpha\beta}(VC)$ incluent les trajectoires de type A, B et C.

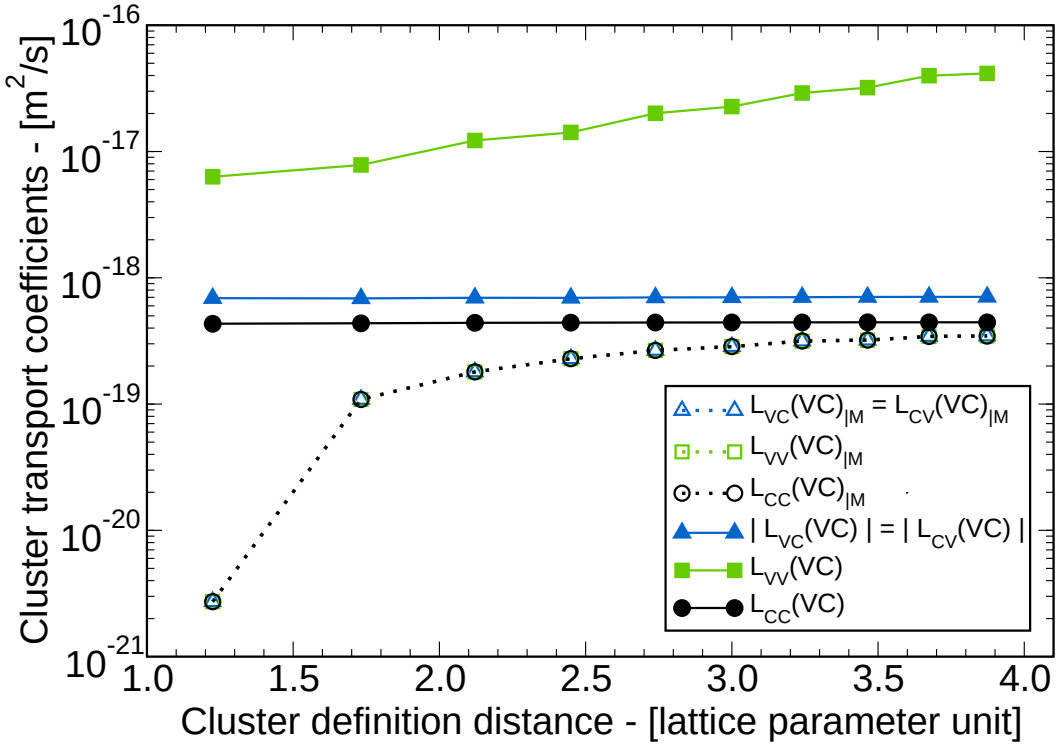



FIGURE 2.18 – Calcul SCMF des coefficients de transport d'une paire $VC$ ($L_{\alpha\beta}(VC)$) et des mobilités de paires ($L_{\alpha\beta}(VC)_{|M} = M_{VX}$) en fonction du rayon de définition de l'amas. Les calculs sont effectués à $T$ = 400 K. La courbe noire pointillée est en fait la superposition des trois courbes associées aux coefficients de mobilité et représentées par des symboles creux dans la légende. Précisons que la courbe bleue représente la valeur absolue du coefficient extra-diagonal $L_{VC}(VC) = L_{CV}(VC)$ qui est négatif pour une paire $VC$.

Concernant les composantes mobilité des coefficients de transport ($L_{\alpha\beta}(VC)_{|M} = M_{VX}$, symboles creux) il y a plusieurs points à commenter par rapport à ces résultats :

- les quatre coefficients de la matrice d'Onsager de mobilité de la paire sont égaux, ce qui justifie le traitement des Eqs. 2.89 à 2.93 ;
- la mobilité d'amas converge avec $R_{amas}$, ce qui confirme l'idée qu'on peut définir un rayon d'amas qui comprend toutes les trajectoires importantes pour la migration de l'amas. Ainsi nous proposons d'utiliser cette convergence de la mobilité comme critère permettant de définir rigoureusement un amas avec ses propriétés intrinsèques, et la distance à partir de laquelle un constituant n'a plus aucune interaction avec les autres (ni thermodynamique ni cinétique) ce qui justifie de le considérer dissocié ;
- la mobilité de l'amas semble converger vers le coefficient de transport total le plus faible ($L_{CC}(VC) < L_{VV}(VC)$), ce qui est également assez intuitif : l'espèce la plus lente de l'amas limite la diffusion de l'amas ;
- les coefficients de couplage de flux associés à la mobilité de l'amas valent invariablement 1, puisque la matrice d'Onsager de mobilité de l'amas ne contient que des 1. Ainsi, la physique des couplages de flux, qui va permettre de quantifier ces derniers ainsi que leur signe se trouve dans les phénomènes d'association et dissociation de l'amas. Cette réflexion sera mise à profit pour l'ajout des

couplages de flux dans un formalisme de dynamique d'amas (*cf.* Sec. 3.5) ;

– l'augmentation du coefficient $L_{VV}(VC)$ avec $R_{amas}$ est dû au fait qu'on intègre de plus en plus de configurations où la lacune est thermodynamiquement isolée dans l'amas, et où elle migre beaucoup plus rapidement que dans la paire $VC$. Cet effet est beaucoup moins visible pour le coefficient $L_{CC}(VC)$ car l'atome de carbone isolé a une énergie de migration proche de celle de la paire (*cf.* Fig. 2.23 pour une comparaison quantitative).

Ces calculs permettent donc de justifier *a posteriori* le fait d'attribuer les corrélations entre sauts de mobilité et d'association/dissociation à la composante association/dissociation des coefficients de transport d'amas (*cf.* Eq. 2.66) : on obtient alors une mobilité scalaire de l'amas qui converge avec le rayon de définition de l'amas, ce qui permet de distinguer rigoureusement l'amas de ses configurations dissociées. L'obtention des propriétés cinétiques d'un amas s'effectue donc en deux temps. Il faut tout d'abord étudier la convergence de la mobilité $M_{c_i}$ de l'amas $c_i$, afin d'obtenir son rayon de définition $R_{c_i}$. Ensuite, les coefficients d'association et dissociation sont obtenus comme la différence entre les coefficients de transport d'amas totaux et la mobilité $M_{c_i}$ :

$$L_{\alpha\beta}(c_i)_{|A} = L_{\alpha\beta}(c_i)_{|D} = \frac{1}{2}\left(L_{\alpha\beta}(c_i) - L_{\alpha\beta}(c_i)_{|M}\right) = \frac{1}{2}\left(L_{\alpha\beta}(c_i) - M_{c_i}\right). \tag{2.94}$$

Nous avons vu que les expressions analytiques du SCMF pouvaient être manipulées pour obtenir une description très détaillée des mécanismes de diffusion entre différents constituants d'un amas. Le paragraphe suivant vise à expliquer l'intérêt d'adopter cette approche compliquée pour l'évaluation des propriétés cinétiques des amas.

### 2.4.6 Importance des corrélations cinétiques

Le principal avantage du SCMF est de fournir une méthode automatique d'évaluation des corrélations cinétiques en prenant en compte les différentes trajectoires possibles des atomes. Devant la complexité de cette méthode, il est légitime de questionner la nécessité d'évaluer les corrélations cinétiques. Quelle erreur commet-on sur le coefficient de diffusion lorsque ces corrélations cinétiques sont négligées ? Pour mettre en avant l'utilité de cette méthode SCMF, nous étudions le coefficient de transport d'une paire VC avec trois modèles représentant différents niveaux d'approximation.

Le premier modèle $(I)$, largement utilisé dans la communauté du fait de sa simplicité de mise en œuvre [98, 96, 125, 191], consiste à trouver le chemin cinétique de migration d'un amas le plus probable, c'est-à-dire celui qui a la plus faible énergie de migration effective. Pour un chemin donné, cette dernière est simplement obtenue en faisant la différence entre l'énergie de la configuration la plus stable de l'amas, et l'énergie de col la plus élevée, comme cela est représenté Fig. 2.19 a). Nous l'appellerons "approximation de la plus grande barrière". Quelques calculs permettent de mieux comprendre ce que l'on néglige exactement dans ce type de modèle. Nous nous appuyons sur les notations de la Fig. 2.19 b).

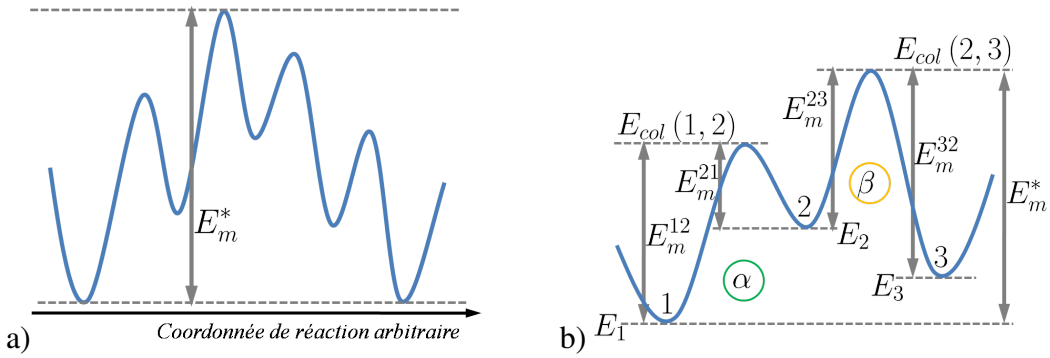



FIGURE 2.19 – a) Exemple de chemin cinétique. L'approximation de plus grande barrière consiste à dire que l'énergie de migration effective correspondant à l'ensemble de ce chemin cinétique est $E_m^*$. b) Définition des différentes énergies impliquées dans la description d'un chemin cinétique entre les configurations 1 et 3, avec une configuration intermédiaire (2). Les transitions entre les configurations 1 et 2 sont effectuées par un atome d'espèce $\alpha$ et de préfacteur de diffusion $D_0^\alpha$ ; celles entre les configurations 2 et 3 sont effectuées par un atome d'espèce $\beta$.

On souhaite connaître la fréquence de saut effective $\omega_{13}$ pour passer de la configuration 1 à 3. Il faut donc transiter de l'état 1 vers l'état 2, puis de l'état 2 vers l'état 3, sachant que dans l'état 2, le système peut également retourner à l'état 1.

$$\omega_{13} = \omega_{12} \times \frac{\omega_{23}}{\omega_{21} + \omega_{23}} = \frac{\omega_{12}\omega_{23}}{\omega_{21}} \times \frac{1}{1 + \omega_{23}/\omega_{21}}. \tag{2.95}$$

Supposons que $\omega_{23}/\omega_{21} \ll 1$. On obtient alors :

$$\omega_{13} \simeq \frac{\omega_{12}\omega_{23}}{\omega_{21}} = D_0^\beta \exp\left(\frac{-E_m^{12} - E_m^{23} + E_m^{21}}{k_B T}\right) = D_0^\beta \exp\left(\frac{-E_m^*}{k_B T}\right) = \omega^*, \tag{2.96}$$

ce qui correspond à l'approximation de plus grande barrière. Qu'en est-il si l'hypothèse $\omega_{23}/\omega_{21} \ll 1$ n'est pas vérifiée ?

$$\frac{\omega_{23}}{\omega_{21}} = \frac{D_0^\beta}{D_0^\alpha} \exp\left(\frac{-E_m^{23} + E_m^{21}}{k_B T}\right). \tag{2.97}$$

Comme $E_m^{23} > E_m^{21}$, l'exponentielle est inférieure à 1, ce qui en général (mais pas toujours) donne $\omega_{23}/\omega_{21} \leq 1$. Dans ce cas, on obtient l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{2}\omega^* \leq \omega_{13} \leq \omega^* \tag{2.98}$$

On en conclut que cette approximation de plus grande barrière fonctionne d'autant mieux que les différences de barrières énergétiques sont grandes, ce qui revient à négliger le temps passé par le système dans les configurations intermédiaires. Le cas limite $\omega_{21} \to 0$ revient à supprimer l'état intermédiaire 2 et l'approximation de grande barrière devient exacte. Il y a donc une hypothèse forte dans cette approximation : le temps que le système passe dans les états intermédiaires du chemin cinétique est négligeable devant le temps nécessaire pour aller au bout du chemin, et tout se passe comme s'il n'y avait pas d'étape intermédiaire, c'est-à-dire comme si le saut de 1 vers 3 était 100% efficace (soit il se fait, soit il ne se

fait pas). En d'autres termes, les corrélations cinétiques sont négligées. Celles-ci sont d'ailleurs sous-évaluées avec l'Eq. 2.95 puisqu'on n'a considéré que deux sauts consécutifs, et négligé les trajectoires plus longues.

Le second modèle $(II)$ se veut plus précis puisqu'il consiste à faire une moyenne thermodynamique de toutes les fréquences de sauts possibles, pondérées par les probabilités des diverses configurations. Techniquement parlant, cela revient à prendre toutes les interactions cinétiques nulles dans le SCMF, de manière à ne garder que la partie non-corrélée du flux (matrice $\Lambda^{(0)}$).

$$\omega^* = \sum_i g_i p_i \sum_\alpha \sum_j n^\alpha_{i\to j} \omega^\alpha_{ij}, \tag{2.99}$$

où $i$ et $j$ représentent différents ensembles de configurations équivalentes du système ; $\alpha$ une espèce chimique ; $g_i$ est le nombre de configurations équivalentes $i$, chacune ayant une probabilité $p_i$ d'apparaître ; $\omega^\alpha_{ij}$ est la fréquence de saut de l'atome $\alpha$ permettant de passer de $i$ à $j$ et $n^\alpha_{i\to j}$ est le nombre de sauts de l'espèce $\alpha$ depuis une configuration spécifique $i$ vers une des configurations équivalentes $j$. Aucun chemin cinétique particulier n'est mis en avant, et on calcule une fréquence de saut moyenne de chaque atome dans le paysage énergétique qu'il explore. Dans ce type de modèle, les basses énergies de migration vont donner lieu à des fréquences de saut $\omega^\alpha_{ij}$ importantes qui vont donc augmenter la valeur de la fréquence de saut effective $\omega^*$. On s'attend donc à une surestimation de la mobilité des amas.

Le troisième modèle $(III)$ consiste à partir du modèle $(II)$ et à y ajouter le calcul complet des corrélations cinétiques qui vont diminuer la fréquence de saut effective $\omega^*$ du modèle $(II)$. Analytiquement, la méthode SCMF permet d'évaluer les corrélations cinétiques. Ce modèle est plus précis que les deux précédents, en ce sens qu'il intègre le phénomène de diffusion dans toute sa complexité, mais sa mise en pratique est bien plus compliquée. Notons que ce modèle est le seul des trois capable de produire les coefficients de couplages de flux.

La Fig. 2.20 montre une comparaison de ces trois modèles pour le cas d'une paire VC.

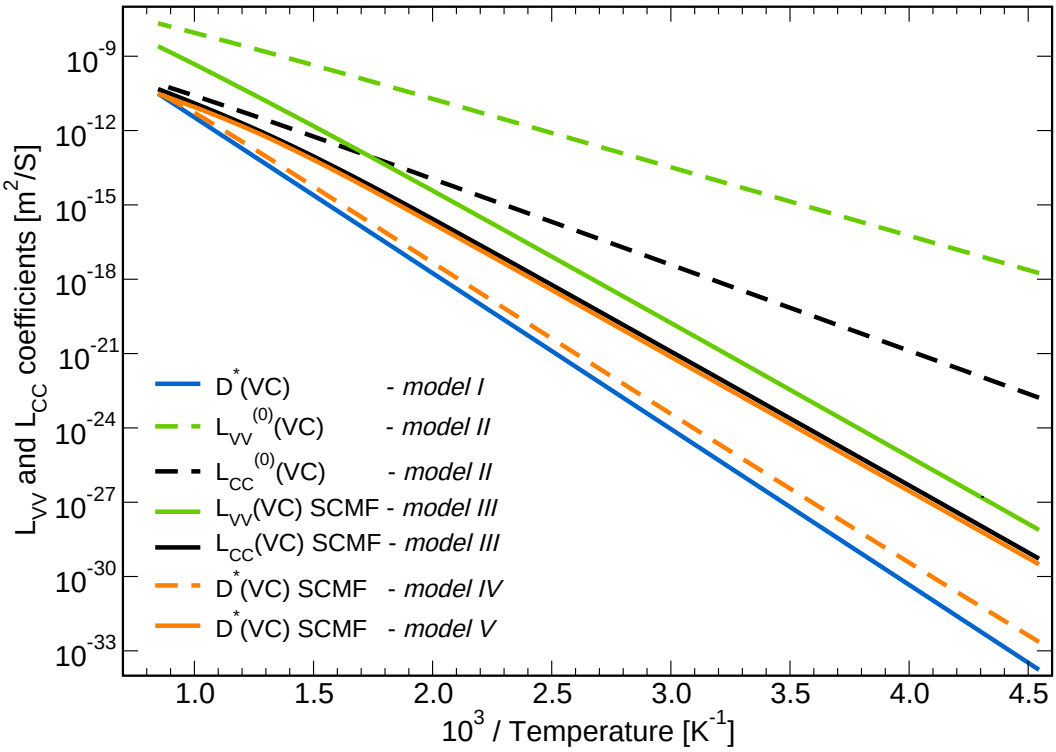



FIGURE 2.20 – Différentes approximations du calcul des coefficients de transport de la paire $VC$.

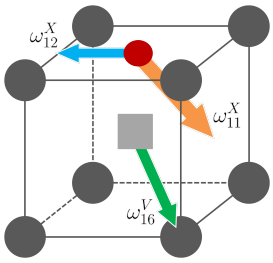
Le modèle $I$ (courbe bleue) correspond à l'approximation de plus grande barrière, qui prédit une énergie de migration de la paire $E_m(VC)_{|I} = 1.25$ eV. En utilisant le modèle $II$ (courbes verte et noire pointillées) qui correspond à une moyenne thermodynamiques des fréquences de saut, on obtient deux coefficients de diffusion : un pour la lacune à l'intérieur de la paire et un pour le carbone à l'intérieur de la paire. Les deux coefficients sont bien supérieurs à celui donné par le modèle $I$ car la moyenne thermodynamique des fréquence des sauts augmente grâce aux quelques fréquences rapides du système, et ne prend pas en compte le passage obligatoire par une grande barrière pour avoir migration de l'amas. Le SCMF, (modèle $III$, courbes verte et noire en traits pleins) ajoute le calcul des corrélations cinétiques au modèle $II$. Les deux coefficients de diffusion obtenus ($L_{VV}$ et $L_{CC}$) sont compris entre ceux des modèles $I$ et $II$. Nous soulignons ici l'importance des corrélations cinétiques qui abaissent les coefficients de transport non-corrélés de plusieurs ordres de grandeurs, notamment à basse température. Il reste deux coefficients différents, si bien qu'on ne sait pas lequel correspond à la mobilité de la paire dans son ensemble. Pour aller plus loin, nous utilisons deux autres modèles qui s'appuient sur le calcul SCMF. Le premier consiste à ne prendre en compte dans le calcul que les fréquences de saut qui correspondent à des échanges à l'intérieur du rayon thermodynamique de définition de l'amas (c'est-à-dire inférieur au $6^{ème}$ voisin). D'un point de vue "fluctuations d'équilibre", cela revient à ne considérer que le terme de l'Eq. 2.58 dans le calcul des coefficients de transport. Ce calcul correspond au modèle $IV$ (courbe orange pointillée) sur la Fig. 2.20. On obtient alors une matrice d'Onsager dont les 4 coefficients sont égaux et positifs, ce qui permet de définir sans équivoque une mobilité scalaire de la paire (*cf.* § 2.4.5) . Le résultat est d'ailleurs très proche du modèle $I$, avec une énergie de migration $E_m(VC)_{|IV} = 1.20$ eV. Dans ces deux calculs, modèles $I$ et $IV$, la lacune et l'atome de carbone sont forcés de rester à des distances inférieures au $6^{ème}$ voisin l'un de l'autre. Cependant, il est possible que des trajectoires à plus

longue distance, qui nécessitent une dissociation partielle de la paire, soient favorables. Par dissociation partielle, nous désignons les configurations où il y a dissociation d'un point de vue thermodynamique (plus d'interaction), mais une probabilité de ré-association importante due aux corrélations cinétiques. Pour tester cette hypothèse, nous réalisons un calcul similaire au modèle $IV$, sauf que la distance de définition de la paire est étendue à environ 3 paramètres de maille, qui est une distance où les effets de corrélations sont convergés ($cf$. Fig. 2.13a). Dans ce cas (modèle $V$, courbe orange en traits pleins), les quatre coefficients d'Onsager sont une fois de plus égaux, et la mobilité ainsi définie est plus rapide que dans les modèles $I$ et $IV$, avec une énergie de migration à basse température $E_m\,(VC)_{|V} = 1.08$ eV et un préfacteur de diffusion qui est environ le double de celui du modèle $I$. Remarquons que cette mobilité ne suit pas une loi d'Arrhénius, et présente une courbure à haute température. Il est particulièrement intéressant de noter que cette courbe est très proche du $L_{CC}$ calculé en SCMF (modèle $III$), soit la plus lente des deux espèces dans la paire. Il est assez intuitif de penser que lorsque $V$ et C migrent ensemble, l'espèce la plus lente (C) impose sa vitesse à l'espèce la plus rapide ($V$) qui peut lui tourner autour.

### 2.4.7 Effet des sauts seconds voisins

Des calculs DFT ont montré que, proche d'une lacune, un soluté pouvait migrer d'une position $1^{er}$ voisin de la lacune à une autre position équivalente en franchissant une seule barrière énergétique, c'est-à-dire en effectuant un saut $2^{nd}$ voisin (*cf.* Fig. 2.21 a). Ces barrières énergétiques sont faibles comparées aux barrières de migration de la lacune autour du soluté, ou du soluté autour de la lacune, répertoriées dans la Fig. 2.21 b). En conséquence, on s'attend à ce que le soluté tourne autour de la lacune un certain nombre de fois avant de passer à une autre configuration de la paire. On parle alors de mouvement de cage [19].

a)




b)

| Soluté | $E_m^X\,(1 \to 1)$ | $E_m^X\,(1 \to 2)$ | $E_m^V\,(1 \to 6)$ |
|---|---|---|---|
| $X$ = C | 0.50 | 0.70 | 0.55 |
| $X$ = N | 0.83 | 0.86 | 0.74 |
| $X$ = O | 0.40 | 0.94 | 1.17 |

FIGURE 2.21 – a) Schéma d'un saut second voisin $\left(\omega_{11}^X\right)$du soluté autour d'une lacune ; b) Valeurs des barrières énergétiques des sauts accessibles au soluté et à la lacune lorsqu'ils sont en position $1^{ers}$ voisins [19].

Quel est l'effet du mouvement de cage sur la mobilité des amas ? *A priori*, trois arguments, plus ou moins contradictoires, peuvent être avancés :

- le soluté tourne autour de la lacune avec une fréquence importante mais cela ne modifie pas la configuration de l'amas et n'a donc aucune influence sur la migration à longue distance de l'amas ;
- tous les sauts seconds voisins que le soluté effectue autour de la lacune ne produisent pas de diffusion effective : il s'agit donc d'un mouvement très corrélé cinétiquement et inefficace d'un point de vue diffusion : le mouvement de cage ralentit l'amas ;
- la redistribution rapide du soluté autour de la lacune efface une partie des corrélations cinétiques puisque la probabilité de chaque configuration $VX$ $1^{ers}$ voisins devient indépendante du chemin cinétique précédent : ainsi le mouvement de cage augmente la mobilité d'amas. Ce dernier cas a

été observé dans les interstitiels sous forme de dumbbells : une grande fréquence de rotation du dumbell diminue les corrélations et donc accélère la diffusion du dumbbell [233].

La Fig. 2.22 présente les coefficients de transports d'une paire $V$C obtenus en SCMF, avec et sans la prise en compte des sauts $2^{nds}$ voisins du soluté autour de la lacune.

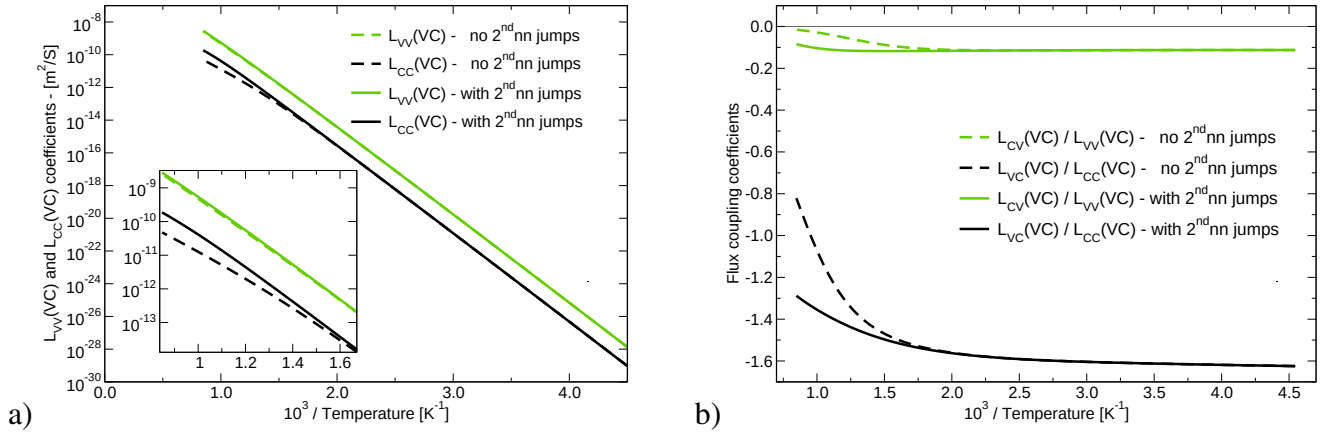



FIGURE 2.22 – Calcul des coefficients de la matrice d'Onsager pour la paire $V$C avec (traits pleins) ou sans (lignes pointillées) les sauts $2^{nds}$ voisins du C autour de $V$.

Les sauts $2^{nds}$ voisins du carbone affectent peu les coefficients diagonaux (Fig. 2.22a). Seule une légère augmentation du coefficient $L_{CC}(VC)$ à haute température est visible. En revanche, l'effet sur les coefficients de couplage de flux (Fig. 2.22b) est plus marqué avec une augmentation de la valeur absolue des deux coefficients pour des températures supérieures à $T$ = 600 K. L'effet est plus marqué sur le coefficient $L_{VC}(VC)/L_{CC}(VC)$ avec une augmentation de l'amplitude du coefficient de couplage de flux de 20% par rapport au cas où les sauts $2^{nds}$ voisins sont négligés. Il semble donc nécessaire de prendre ces sauts en compte dans le calcul des coefficients de transport. Ceci sera d'autant plus vrai pour les amas de taille supérieure, notamment $V_2X$, où les sauts $2^{nds}$ voisins du soluté autour des lacunes font systématiquement partie des chemins cinétiques de basse énergie de migration effective [19].

### 2.4.8 Calcul des coefficients de transport $L_{\alpha\beta}(VX)$, *X* = C, N, O

Une des questions importantes à se poser pour l'amélioration des modèles existants concerne la mobilité des amas : peut-on supposer que les amas sont immobiles comparés à leurs constituants isolés ? Il peut sembler à première vue que ce soit une approximation raisonnable car d'une part la migration d'un amas de $n$ constituants requiert $n$ fois plus de sauts que la migration d'un atome ou d'un défaut isolé, et d'autre part la migration d'un amas l'oblige à passer par des configurations métastables et l'on s'attend donc à ce que les barrières de migration de l'amas soient très élevées. Les développements présentés dans ce chapitre permettent d'évaluer les propriétés cinétiques d'un amas avec précision, incluant différents mécanismes de saut, une évaluation des corrélations cinétiques, ainsi qu'une description détaillée de l'énergie du système en fonction de la configuration de l'amas. La Fig. 2.23 présente les coefficients de transport obtenus pour les paires $VX$ avec notre code de calcul basé sur la méthode SCMF (*cf.* Sec. 2.3.3). Ces coefficients de transports des paires sont des coefficients de transports totaux, qui sont la somme des contributions de mobilité, d'association et de dissociation (*cf.* Eq. 2.66).

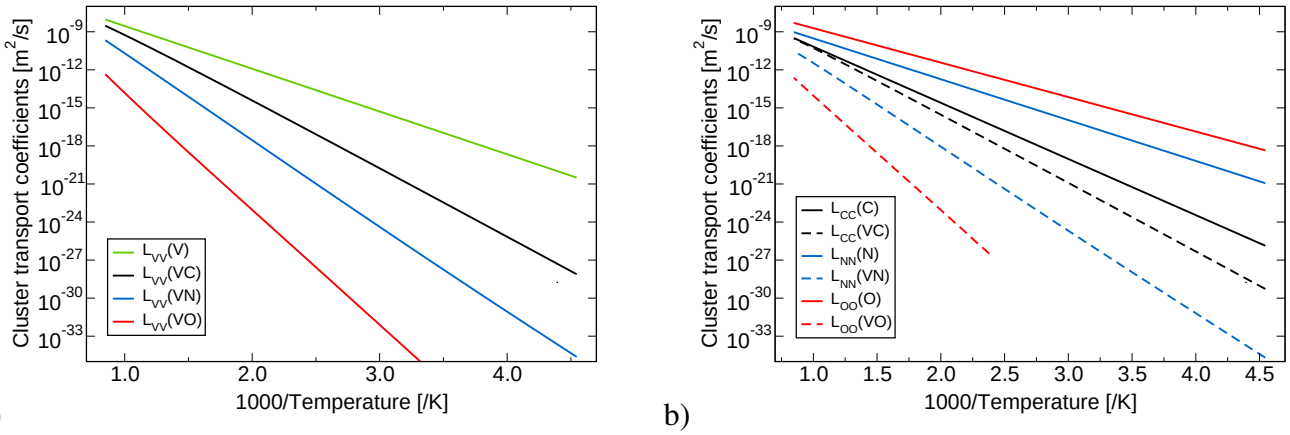



FIGURE 2.23 – Coefficients de transport des paires $VX$, $X$ = C, N ou O en fonction de l'inverse de la température. Le graphe a) montre les coefficients $L_{VV}(VX)$, comparés au coefficient de diffusion d'une lacune isolée $L_{VV}(V)$. Le graphe b) montre les coefficients $L_{XX}(VX)$, comparés aux coefficients de diffusion des solutés isolés $L_{XX}(X)$.

Ces résultats pour les coefficients diagonaux des matrices d'Onsager d'amas sont cohérents avec les énergies de liaison des paires $VX$ : plus une paire est liée ($E^{bt}(V\mathrm{C}) < E^{bt}(V\mathrm{N}) < E^{bt}(V\mathrm{O})$) et plus ses coefficients de transport sont faibles. On notera cependant que, notamment pour la paire $V$C, il n'y a pas une grande différence entre les propriétés cinétiques des paires et celles des monomères $V$ et C. Cette remarque implique que ces paires $V$C pourraient jouer un rôle non négligeable dans les propriétés cinétiques de la solution solide.

Les coefficients extra-diagonaux des matrices d'Onsager d'amas vont permettre d'expliquer et de quantifier les phénomènes de couplage de flux dans le système. La Fig. 2.24 présente une explication schématique de ces phénomènes. Considérons un cas simple où les solutés ont un potentiel chimique homogène dans tout le système, $\vec{\nabla}\mu_X = \vec{0}$. Supposons par contre qu'il existe un gradient de potentiel chimique de lacunes $\vec{\nabla}\mu_V$ : par exemple, l'irradiation produit une sursaturation de lacunes en volume ce qui créé un gradient de potentiel chimique de lacunes entre le volume et les puits de défauts ponctuels, où le potentiel chimique local a sa valeur d'équilibre. Il va donc y avoir un flux net de lacunes depuis le volume vers les puits, dont l'amplitude est donnée par le coefficient $L_{VV}$ : $\vec{J}_V = -L_{VV}\vec{\nabla}\mu_V$. On dit qu'il y a couplage de flux lorsque ce flux induit un flux d'une autre espèce du système, par exemple un flux de solutés $X$. L'amplitude et le signe de ce flux induit sont donnés par le coefficient de couplage de flux $L_{XV}/L_{VV}$. Précisons que le flux induit peut être négatif ou positif, et donc donner lieu à des comportements en ségrégation induite sous irradiation très différents.

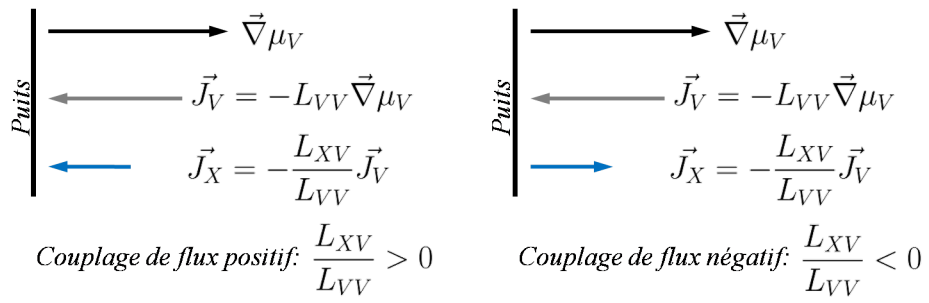



FIGURE 2.24 – Schéma expliquant le sens des flux de solutés en fonction du signe du coefficient de couplage de flux $L_{XV}/L_{VV}$ dans le cas d'un système soumis à un unique gradient de potentiel chimique, $\vec{\nabla}\mu_V$.

Les coefficients de couplage de flux entre les lacunes et les solutés résultent d'une interaction entre ces deux espèces. Ainsi, la physique des couplages de flux est entièrement contenue dans les propriétés des amas lacunes-solutés. La Fig. 2.25 présente les coefficients de couplage de flux obtenus pour les paires $VX$.

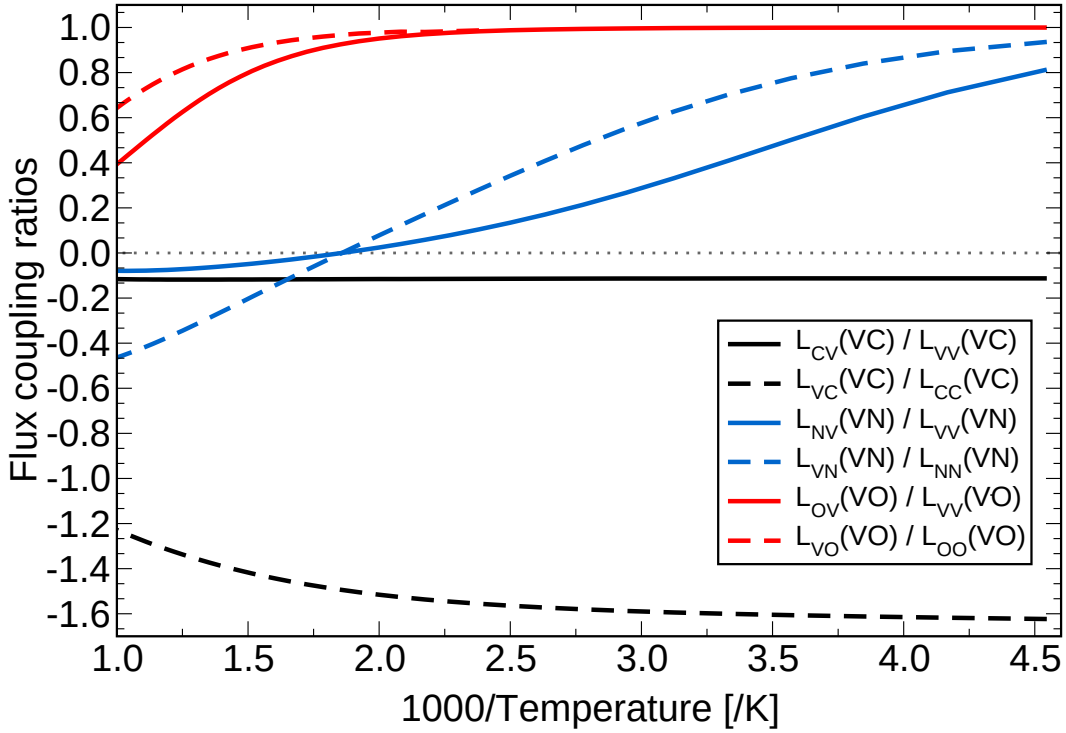



FIGURE 2.25 – Coefficients de couplage de flux pour les paires $VX$, $L_{\alpha\beta}(VX)/L_{\beta\beta}(VX)$.

Les trois solutés C, N et O ayant une interaction fortement attractive avec les lacunes, on pourrait dans un premier temps s'attendre à ce qu'ils présentent un couplage de flux proche de 1, ce qui signifie que chaque lacune qui migre au sein d'une paire $VX$ entraîne avec elle un soluté. On voit sur la Fig. 2.25 que c'est loin d'être le cas, et que chaque paire $VX$ présente en réalité un comportement très spécifique : il y a un couplage de flux négatif entre une lacune et un atome de carbone, tandis qu'il y a un couplage de

flux positif entre les lacunes et les atomes d'oxygène. Le signe des couplages de flux entre une lacune et un atome d'azote dépend de la température : il est positif pour $T < 550$ K et négatif pour $T > 550$ K. De plus, pour le coefficient de couplage de flux entre une lacune et un atome de carbone, on note une grande différence d'amplitude en fonction du flux initial et du flux couplé : un flux d'atomes de carbone crée un flux de lacunes induit dans le sens opposé d'une amplitude d'environ 150% de celle du flux initial ; un flux initial de lacune ne créera lui qu'un faible flux induit d'atomes de carbone, inférieur à 20% du flux initial.

Qualitativement, ces données peuvent servir à interpréter certains résultats expérimentaux. En effet, un couplage de flux négatif entre lacunes et solutés aura en général pour conséquence un appauvrissement en solutés au niveau des puits de défauts ponctuels, tandis qu'un couplage de flux positif entraînera un enrichissement. Pour passer à des prédictions plus quantitatives, il faut également connaître les énergies de ségrégation d'équilibre des solutés au niveau des puits, et calculer proprement les profils de ségrégation induite sous irradiation. Ce dernier aspect est brièvement discuté dans l'annexe H.

Ce comportement qualitativement différent des paires $V$C, $V$N et $V$O met pleinement en avant l'intérêt d'une étude détaillée des propriétés cinétiques des amas, étude qui doit être réalisée à l'échelle atomique, soit analytiquement (*e.g.* SCMF), soit numériquement (*e.g.* AKMC).

## 2.5 Conclusions du chapitre 2

Ce chapitre avait pour but d'étudier les propriétés cinétiques des amas lacunes-solutés. Pour réaliser cet objectif, il a d'abord fallu introduire une définition rigoureuse des amas, puis adapter les méthodes analytiques existantes à cette définition et au système étudié. Nous résumons ici les principaux résultats de cette partie :

- Nous avons réalisé une extension du formalisme de champ moyen auto-cohérent (SCMF) à un système à deux mécanismes de diffusion (lacunaire et interstitiel direct) sur deux sous-réseaux cristallographiques différents (substitutionnel et interstitiel). Dans un tel système, l'interdépendance des trajectoires cinétiques entre les différents constituants résulte des variations d'énergies de col avec l'environnement local de l'espèce migrante. Cette extension n'introduisant pas de complexité particulière dans la méthode, on s'attend à ce que le SCMF soit généralisable à des systèmes plus complexes avec plusieurs espèces, mécanismes de migration et sous-réseaux de diffusion.
- Un code informatique de calcul formel a été écrit sous MATLAB afin d'automatiser le calcul des coefficients de transport par la méthode SCMF, et de le généraliser à des systèmes plus complexes. Ce programme est également plus efficace que les codes précédents. Le code fonctionne parfaitement pour les systèmes dilués dans les réseaux BCC et FCC mais nécessite encore quelques développements pour être étendu aux cas plus concentrés.
- L'identification des fréquences de saut qui interviennent dans les expressions analytiques issues du SCMF nous a permis de définir un coefficient de transport d'amas. D'un point de vue théorique, cela revient à décomposer une matrice d'Onsager en matrices d'Onsager d'amas, chacune étant pondérée par la concentration de l'amas qui lui est associé. Cette partition, démontrée pour les solutions solides diluées, a l'avantage d'étendre la définition d'une matrice d'Onsager à des systèmes hors d'équilibre dans lesquels l'équilibre local n'est pas atteint.
- Cette identification des fréquences de saut et des mécanismes atomiques qui leurs sont associés permet d'aller encore plus loin dans cette partition de la matrice d'Onsager et de séparer les coefficients de transport d'amas en coefficients de mobilité et coefficients d'association-dissociation. Ces coefficients permettent d'intégrer de manière rigoureuse les phénomènes atomiques de diffusion des constituants d'un amas dans une approche objet, de type dynamique d'amas ou Monte Carlo sur objets. C'est d'ailleurs la convergence, avec la taille de l'amas, de la composante "mobilité" des coefficients de transport d'amas qui nous a permis de proposer une définition rigoureuse d'un amas. La composante "association/dissociation" contient pour sa part l'essentiel de la physique des couplages de flux.
- Enfin, ces développements théoriques et méthodologiques ont été appliqués aux paires lacunes-solutés interstitiels pour obtenir les coefficients de couplage de flux. Ainsi, il y a un couplage de flux négatif entre une lacune et un atome de carbone, un couplage de flux positif entre une lacune et un atome d'oxygène, et le signe du couplage de flux entre une lacune et un atome d'azote dépend de la température. Ces résultats sont intimement liés à la variation locale des barrières de migration lorsque la lacune et le soluté sont proches l'un de l'autre. Ainsi, on s'attend à des comportements en ségrégation induite sous irradiation différents pour chacun de ces solutés, et ce malgré le fait qu'ils présentent tous une attraction thermodynamique importante avec les lacunes.

D'après les deux premiers chapitres de cette étude, les amas $V_nX_m$ sont non-seulement susceptibles d'être présents en solution solide en quantités importantes, mais également potentiellement mobiles. Le chapitre 3 vise maintenant à changer d'échelle, dans un premier temps du point de vue des mécanismes

étudiés (cinétique de précipitation de carbures), et dans un second temps d'un point de vue méthodes (passage à un formalisme orienté objet).

# Chapitre 3

# Évolution d'une solution solide hors équilibre

L'alliage Fe-C forme la base des aciers. À ce titre, ce système est utilisé et étudié depuis plusieurs siècles. La complexité et la richesse de cet alliage tient à l'existence de nombreuses phases métastables, carbures ou solutions solides sursaturées, possédant chacune une structure cristallographique propre [84, 296]. Les différentes étapes du processus d'élaboration du matériau permettent de générer une microstructure hors d'équilibre et de stabiliser cinétiquement les phases métastables. C'est de cette manière que sont obtenus les différents types d'aciers, chacun possédant des caractéristiques mécaniques propres et directement reliées à sa microstructure. La complexité du système (due à des voies d'élaboration hors d'équilibre), la grande diversité des phases, microstructures et mécanismes de transition entre celles-ci, ainsi que les enjeux industriels liés à la maîtrise des aciers et de leurs propriétés, ont donné lieu à une littérature gigantesque, et les paragraphes qui suivent (Sec. 3.1) n'ont pas la prétention d'en dresser une synthèse exhaustive.

Dans la lignée des deux chapitres précédents, nous nous sommes concentrés sur les interactions entre les lacunes et les solutés interstitiels. Dans ce troisième chapitre, ce sont les atomes de carbone qui sont pris en exemple. Notre objectif est de comprendre le rôle des lacunes dans l'établissement des microstructures des aciers, car les processus qui entraînent le matériau loin de son état d'équilibre (*e.g.* trempe) génèrent classiquement une sursaturation de lacunes.

Dans ce contexte, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'effet de l'irradiation sur la microstructure des aciers. Les effets d'irradiation sont divers et variés [257] : diffusion accélérée, dissolution des précipités, mise en ordre ou au contraire destruction de l'ordre à longue distance, germination accélérée ou ralentie, stabilisation de nouvelles phases, ségrégation induite sous irradiation, précipitation induite sous irradiation, *etc*. La compréhension de ces phénomènes et des mécanismes associés est rendue difficile par le fait qu'ils sont généralement intriqués les uns avec les autres. Là encore, une vaste littérature existe sur le sujet. L'irradiation en elle-même produit des effets athermiques (éjection d'atomes de leur site cristallin par chocs balistiques), des augmentations locales d'énergie, des paires de Frenkel (auto-interstitiel + lacune), des cascades de déplacement, *etc*. Ce sont tous ces phénomènes qui produisent les effets évoqués plus haut. Dans ce chapitre, nous nous limiterons à une description très simplifiée de l'irradiation et supposerons que celle-ci se traduit par une simple augmentation de la concentration totale de lacunes en solution solide. L'idée n'est donc pas de proposer une modélisation complète des effets d'irradiation en lien avec la précipitation des carbures, mais bien de comprendre les mécanismes d'interaction entre une sursaturation de lacunes (par rapport à l'équilibre thermique) et des carbures de fer formés ou en formation. Précisons que sous irradiation, la sursaturation de lacunes est stationnaire, tandis qu'elle n'est que transitoire lors d'une trempe.

Dans un premier temps nous avons étudié le rôle d'une sursaturation de lacunes sur les premiers instants des cinétiques de précipitation des carbures, en prenant comme cas d'étude la précipitation de la cémentite $Fe_3C$ dans la ferrite (Sec. 3.2). Dans la Sec. 1.4.2, nous avons montré que les lacunes thermiques permettent de stabiliser les atomes d'oxygène dans la solution solide, et ainsi d'augmenter la limite de solubilité de ces derniers par rapport à un matériau virtuel sans lacunes. De cette façon, on peut s'attendre à ce que la présence d'une sursaturation de lacunes en solution solide modifie les limites du diagramme de phase, et nous avons cherché à quantifier cet effet pour le cas d'un équilibre ferrite/cémentite (Sec. 3.3). Lorsque l'on s'attaque à la modélisation des phénomènes hors d'équilibre, les méthodes de thermodynamique statistique (qui permettent par exemple de calculer des distributions d'amas) ne sont en théorie pas valables. Ces méthodes sont tout de même largement employées sous l'hypothèse qu'il est possible de définir un certain volume local où le matériau se trouve dans un état d'équilibre contraint. Nous proposons une série de critères permettant de tester la validité d'une telle hypothèse (Sec. 3.4). Enfin, nous avons voulu nous appuyer sur les développements réalisés dans les deux premiers chapitres de cette étude pour améliorer la modélisation des alliages dilués dans un formalisme orienté objet de type dynamique d'amas (Sec. 3.5). Ce type de méthode est en effet adapté à l'étude des évolutions de microstructure hors d'équilibre puisqu'il permet de traiter efficacement et simultanément les interactions entre les solutés, les défauts ponctuels et divers éléments de la microstructure (*e.g.* les puits de défauts).

## 3.1 Étude bibliographique

### 3.1.1 Caractérisation d'aciers obtenus sans transition $\alpha$-Fe$\rightarrow\gamma$-Fe

Leslie *et al.* ont étudié par microscopie électronique en transmission (MET) et diffraction des rayons X des alliages Fe-C trempés depuis $T$ = 1023 K vers la température ambiante, puis recuits à diverses températures comprises entre 423 K et 797 K [187]. Ils observent la formation de carbures avec une microstructure en dendrites, systématiquement identifiés comme de la cémentite $Fe_3C$. Cette phase précipite sur les plans $\{110\}$ de la ferrite et croît ensuite selon les directions $\langle 111\rangle$. Les précipités sont principalement localisés à l'intérieur des grains, parfois en interaction avec une dislocation. Lorsque la température de vieillissement augmente, les dendrites raccourcissent et s'épaississent. Des précipités de forme rectangulaire apparaissent en plus des dendrites et deviennent prédominants pour des températures supérieures à 673 K. Ces précipités correspondent toujours à $Fe_3C$. Les cinétiques de précipitation observées sont liées à une énergie d'activation de 0.87 eV, soit l'énergie de migration du carbone. Lorsqu'une impureté est ajoutée à l'alliage (Si), les carbures adoptent une forme de disques lenticulaires, et ne correspondent ni au carbure $\varepsilon$ ($Fe_{2.4}C$), ni à $Fe_3C$. Ils sont exclusivement situés à l'intérieur des grains et semblent se former sur les plans $\{100\}$ de la ferrite.

Dans un alliages Fe-C sans autre élément d'addition, les mêmes auteurs retrouvent systématiquement ces carbures lorsque la température de vieillissement est inférieure à 423 K [185]. Ces carbures formés sur les plans $\{100\}$ de la ferrite pourraient avoir une structure similaire à celle de la martensite (solution ordonnée de carbone). À ces températures, le taux de précipitation est beaucoup plus rapide que les prédictions issues d'une extrapolation des taux de précipitation mesurés pour les hautes températures. Les auteurs expliquent qu'à haute température, la précipitation s'effectue exclusivement sur les dislocations, tandis qu'à basse température, elle s'effectue sur les dislocations et dans la matrice, et que l'augmentation du taux de précipitation est donc simplement due à une augmentation du nombre de sites de germination. Les sites de germination dans la matrice sont supposés être des défauts ponctuels issus de la trempe,

typiquement des lacunes isolées ou des petits amas de lacunes. Il n'y a notamment pas de précipités près des joints de grains, ce qui est justifié par la faible densité de lacunes et donc de sites de germination à proximité des puits, comme on peut le voir sur la Fig. 3.1a).

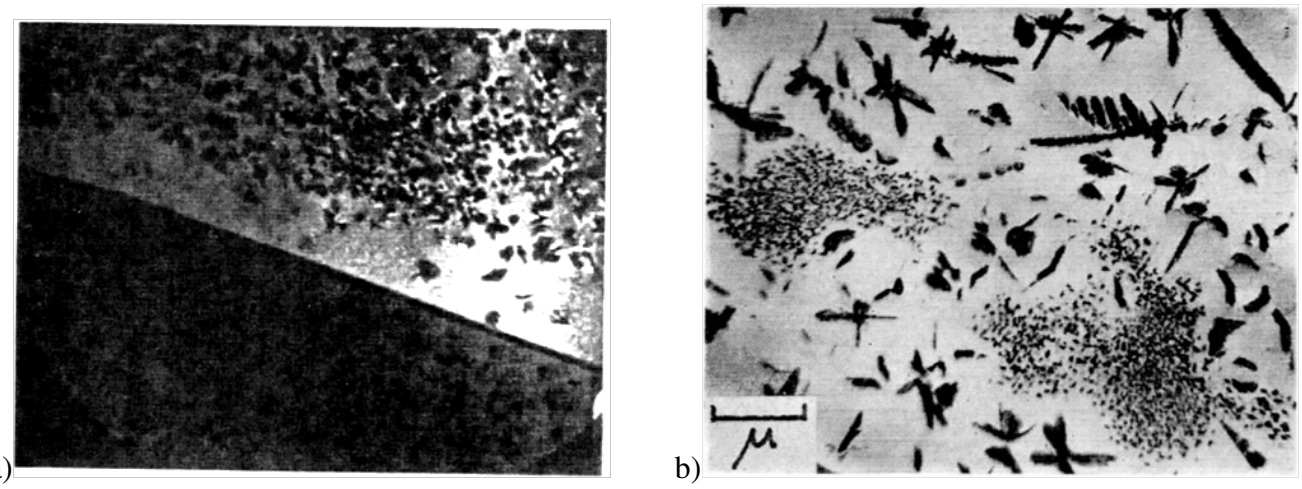



FIGURE 3.1 – a) Cliché issu de la Réf. [185] reproduit d'après des observations MET (grossissement $\times 20000$) et montrant la faible densité de carbures à proximité d'un joint de grain ; b) Cliché issu de la Réf. [312] montrant une microstructure avec des gros précipités (apparus durant un recuit à 373 K suite à une trempe rapide) et une forte densité de petits précipités (apparus pendant un recuit à 298 K consécutif au recuit à 373 K).

La précipitation depuis une solution solide nécessite la germination d'une nouvelle phase et la croissance de ces germes, la force motrice pour cette croissance étant la diminution d'énergie libre du système : c'est la théorie classique de la germination (*e.g.* [158, 52]), avec laquelle il est également possible de traiter la précipitation simultanée de différentes phases, dont certaines sont métastables [244]. Ces germes de taille critique peuvent être formés de façon homogène (*i.e.* par les fluctuations statistiques de la distribution de tailles d'amas) ou de façon hétérogène (*i.e.* au niveau d'un défaut ou d'une impureté). En 1965, Damask *et al.* proposent une théorie de la précipitation de C et N dans une solution solide, théorie qui est basée sur des équations de cinétique chimique homogène [61]. Selon eux, la germination est homogène et due à l'énergie de liaison attractive entre deux atomes de C ou deux atomes de N. Grâce aux calculs DFT, nous savons aujourd'hui que l'énergie d'interaction entre deux C ou deux N est répulsive (*e.g.* [20]), ce qui invalide l'interprétation de Damask *et al*. Quelques années plus tard, Vyhnal *et al.* proposent un autre modèle de précipitation du carbone, cette fois basé sur la proportion de lacunes libres, atomes de carbone libres, et paires lacune-carbone dans la solution solide [312]. Ce modèle leur permet notamment d'interpréter les variations de microstructures observées en fonction de la vitesse de trempe, qui impose une certaine sursaturation de lacunes dans le matériau. Ils mettent en avant deux rôles possibles des lacunes : à basse température, les lacunes servent de site de germination, ce qui permet d'obtenir une grande densité de petits précipités, tandis qu'à haute température, les paires $V$C favorisent la croissance des précipités en relaxant les contraintes élastiques liées à la différence de paramètre de maille entre la matrice et le carbure. Lors de la trempe, les lacunes cherchent à s'éliminer vers les puits de défauts, mais elles sont piégées par les atomes de carbone de la solution solide. Une trempe rapide a donc pour effet de diminuer la proportion de lacunes qui parviennent effectivement à s'éliminer sur les puits. Il en résulte une forte concentration de paires $V$C dans la solution solide, ce qui permet d'ob-

tenir des microstructures potentiellement intéressantes (présence simultanée de faibles densités de gros précipités et de fortes densités de petits précipités), comme on peut le voir sur la Fig. 3.1b). Cette microstructure est obtenue de la façon suivante : le matériau est trempé rapidement puis recuit à $T$ = 373 K. À cette température, les paires $V$C créées lors de la trempe rapide favorisent la croissance, d'où l'apparition des gros précipités. Au bout de 1000 minutes, une durée trop faible pour que toutes les lacunes aient eu le temps de s'éliminer, la température de recuit est abaissée à $T$ = 298 K. À cette température, toutes les paires $V$C restant en solution solide servent de site de germination, d'où l'apparition d'une forte densité de petits précipités.

Une des difficultés liées à ces expériences est la caractérisation des carbures observés. Les résultats de Leslie *et al.* font apparaître deux types de carbures, l'un étant identifié comme la cémentite $\mathrm{Fe_3C}$ et l'autre ayant potentiellement une structure proche de la martensite [187, 185]. La cémentite a une structure cristallographique complexe, où les atomes de fer forment un prisme triangulaire autour de chaque atome de carbone [55]. Une manière de représenter cette structure consiste à imaginer un réseau hexagonal compact (HCP) d'atomes de fer, dans lequel les plans basaux seraient "pliés" alternativement selon une direction appartenant à ce plan (intersection entre les plans $(0001)$ et $(2\bar{1}\bar{1}0)$), si bien que la projection du plan basal selon cette direction aurait une allure en dents de scie. Les atomes de carbone forment alors une structure ordonnée sur le sous-réseaux des sites interstitiels de cette structure [55]. La martensite est quant à elle une structure ordonnée d'atomes de carbone occupant l'un des trois variants des sites interstitiels octaédriques de la matrice BCC. Cette phase a été particulièrement étudiée, d'une part pour établir ses variantes de structure et les domaines de stabilité associés en fonction de la concentration nominale en carbone de la solution solide et de la température [301, 275, 302], et d'autre part pour comprendre sa formation selon une transformation de type displacive [272, 321, 255]. Les mécanismes de formation et de vieillissement de la cémentite et de la martensite ne sont que partiellement connus, et intimement liés à l'histoire du matériau puisque ce sont des phases métastables.

### 3.1.2 Précipitation des carbures sous irradiation

La précipitation des carbures dans l'alliage Fe-C a également été étudiée sous irradiation, pour tenter de comprendre le durcissement sous irradiation, *a priori* attribué à la présence de carbures qui bloquent le mouvement des dislocations. Ainsi, dès 1961, Hull *et al.* observent en MET la précipitation des carbures dans un acier à la suite d'une irradiation aux neutrons à des températures comprises entre 333 K et 373 K [135]. Les précipités formés au cours de l'irradiation sont similaires à ceux observés lorsque le matériau non irradié est vieilli à 373 K : il s'agit de plaques d'atomes de carbone occupant des plans de type $\{100\}$. Dans les deux cas (avant et après irradiation), la précipitation a lieu en volume, sur les dislocations et au niveau des joints de grains, mais les auteurs remarquent une zone appauvrie en précipités autour des dislocation et des joints de grains, attribuée à une affinité particulière des atomes de carbone pour ces défauts. La seule différence notable entre les cas non-irradiés et irradiés est la densité de précipités, supérieure d'au moins un ordre de grandeur dans le cas irradié. Selon eux ce sont les cascades de déplacements créées par les neutrons incidents qui fournissent de nombreux sites de germination aux atomes de carbone. Lors d'un recuit à plus haute température (448-473 K), les précipités deviennent dendritiques, en accord avec les observations de Leslie *et al.* [187, 185].

Entre 1962 et 1964, Damask *et al.* ont publié une série de quatre papiers visant à étudier la précipitation du carbone dans les aciers irradiés à travers différentes techniques de caractérisation : frottement interne [313], recuits de résistivité [100], calorimétrie [10], et microscopie électronique en transmission (MET) [314]. L'idée initiale de cette série d'articles était de comprendre l'effet des zones de déforma-

tion créées par l'irradiation au neutron sur la précipitation. Pour éviter que ce phénomène se trouve mêlé à celui de l'accélération de la diffusion sous irradiation, il fallait un alliage dans lequel les atomes qui précipitent soient capables de diffuser indépendamment des lacunes, d'où le choix du carbone (migration selon un mécanisme interstitiel direct) dans les aciers.

Dans leur premier papier [313], les échantillons sont recuits à 973 K, trempés à 273 K, puis irradiés aux neutrons soit à 200 K, soit à 330 K. Ensuite, l'évolution au cours du temps des spectres obtenus par frottement interne à différentes températures permet de mesurer les cinétiques de disparition des atomes de C en solution solide, et donc les cinétiques de précipitation. Dans les échantillons irradiés pendant 12 jours à 200 K, la précipitation des atomes de C à des températures de l'ordre de 325 K est environ 1000 fois plus rapide que dans les échantillons non-irradiés. La normalisation des courbes obtenues à différentes températures de recuit permet d'obtenir une énergie d'activation de 0.86 eV pour le processus de précipitation, en accord avec la valeur mesurée par Leslie *et al.* [187]. Pour les échantillons irradiés à 330 K pendant une durée variant entre 4h et 48h, l'accélération des cinétiques de précipitation n'est que d'un ordre de grandeur. Deux mécanismes sont ainsi proposés par les auteurs [313] : pour les échantillons irradiés à 330 K, les cascades de déplacements génèrent des zones localement déformées qui servent de site de germination pour les carbures. Compte tenu de l'effet de saturation à basse température (4h d'irradiation et 12h d'irradiation produisent le même facteur d'accélération de la disparition des atomes de C de la solution solide), un autre mécanisme est nécessaire pour expliquer ce facteur d'accélération pour les irradiations à basse température. Les auteurs supposent ainsi qu'à basse température, les atomes de carbone sont piégés par les défauts ponctuels (lacunes et auto-interstitiels) créés au cours de l'irradiation, ce qui retarde la précipitation et provoque cet effet de sursaturation.

Le second papier [100] présente des expériences de recuits de résistivité, avant et après irradiation. Nous avons déjà vu au chapitre 1 (§ 1.1.1) que l'interprétation de ces expériences était soumise à controverse. Nous ne revenons pas sur ces considérations ici et présentons seulement les conclusions de Fujita *et al*. Avant irradiation, deux pics de résistivité apparaissent, le premier ($T$ = 443 K) étant attribué à la précipitation d'un carbure métastable, probablement le carbure $\varepsilon$ $(\mathrm{Fe_{2.4}C})$, et le second ($T$ = 523 K) étant attribué à la précipitation de la phase cémentite $(\mathrm{Fe_3C})$. Après irradiation, la courbe de résistivité en fonction de la température présente 5 pics :

- le premier ($T$ = 303 K) est attribué à la migration des auto-interstitiels de fer ;
- le second ($T$ = 323 K) est attribué à la disparition des atomes de carbone depuis la solution solide (en accord avec les mesures par frottement interne [313]), disparition qui serait due au piégeage des atomes de carbone sur les lacunes créées lors de l'irradiation. Cependant, il n'y a pas suffisamment de lacunes pour piéger tous les atomes de carbone en excès, si bien que la solution solide se trouve toujours sursaturée en C ;
- le troisième ($T$ = 423-443 K) est attribué à la précipitation des atomes de C toujours en solution sous la forme d'un premier carbure métastable, comme dans l'échantillon non-irradié. La hauteur du pic associé à cette étape est considérablement réduite lorsque l'échantillon est irradié longtemps (19 jours) avant d'être analysé. Cet effet est attribué au piégeage des solutés par les lacunes, qui empêche la précipitation du carbure métastable ;
- les deux derniers pics ($T$ = 538-573 K) sont attribués à la précipitation de la cémentite. Cet argument suppose que les atomes de C parviennent à se dissocier des lacunes pour des températures inférieures à 538 K.

Le troisième papier avait pour but de mesurer l'énergie de liaison entre une lacune et un atome de C [10]. Pour cela, les auteurs réalisent une expérience de calorimétrie lors du recuit entre 288 K et 493 K d'un échantillon irradié. Cet intervalle de température contient la température où les paires $V$C s'associent,

libérant ainsi de l'énergie ($T$ = 323 K). De cette manière, une énergie de liaison $E^{bt}(VC) = 0.41$ eV est obtenue, en excellent accord avec certains résultats issus des calculs DFT récents (*e.g.* [99]). Pour l'échantillon non-irradié un relâchement d'énergie estimé à 0.27 eV par atome de C est mesuré à $T$ = 433 K, c'est-à-dire au moment où le carbure métastable est supposé se former. Ainsi, les auteurs expliquent que les atomes de carbone sont plus liés avec les lacunes qu'au sein du carbure métastable, ce qui explique pourquoi la précipitation de ce dernier est inhibée pour des échantillons irradiés puis recuits.

Cette observation est confirmée par les observations MET du quatrième et dernier papier de la série [314]. En accord avec les résultats du premier papier [313], les auteurs observent une croissance beaucoup plus importante des précipités de cémentite dans les échantillons irradiés (par rapport aux échantillons non-irradiés). Le mécanisme suivant est alors proposé : à haute température, les atomes de carbone se dissocient des lacunes et migrent pour précipiter sous forme de cémentite. La croissance de ces précipités est difficile à cause de l'incohérence entre la matrice de ferrite et la cémentite qui génère des déformations d'interface. Les lacunes, libérées de leurs atomes de carbone, sont alors libres de migrer et une partie d'entre elles rencontre ces précipités de cémentite avant les puits de défauts ponctuels (dislocation, joints de grains...). Ces lacunes s'éliminent alors sur l'interface ferrite/cémentite, relaxant les déformations de réseau à l'interface, et favorisant ainsi la croissance des précipités.

Quelques années plus tard, Wuttig *et al.* ont étudié le piégeage des atomes de carbone par les défauts ponctuels en mesurant la perméabilité magnétique du matériau [329]. Contrairement aux mesures par frottement interne, cette technique a l'avantage de pouvoir faire la différence entre les atomes piégés par les défauts et les atomes qui participent à la croissance des précipités. Dans l'échantillon non-irradié, un premier type de précipité apparaît vers 363 K (probablement le carbure $\varepsilon$, bien que cette température soit environ 80 K au-dessous de celle observée par Wagenblast *et al.* [313]), ce précipité se dissout entre 383 K et 503 K, et les atomes de carbone retournés en solution solide reprécipitent alors sous forme de cémentite à 573 K. Dans l'échantillon irradié aux neutrons à 77 K puis recuit, les atomes de carbone ne semblent pas précipiter pendant le recuit, ce qui conforte l'idée qu'ils sont piégés sur les défauts ponctuels. Les auteurs de ce papier pensent que ce sont plutôt les auto-interstitiels, et plus précisément les boucles de dislocations, qui seraient responsable du piégeage des solutés. Leur argument s'appuie sur l'hypothèse que les atomes de carbone sont stabilisés à proximité des dislocations, et qu'une boucle de dislocation présente une structure localement similaire. Selon, eux les lacunes ne sont pas créées en nombre suffisant lors d'une irradiation aux neutrons pour piéger une quantité substantielle d'atomes de carbone.

Pour résoudre ces contradictions, Weller *et al.* ont réalisé de nouvelles mesures (par frottement interne) de l'évolution de la concentration de carbone en solution solide lors du recuit d'un échantillon de fer préalablement irradié à basse température [322]. Comme leurs prédécesseurs, ils observent une disparition rapide du C de la solution solide sitôt que ces atomes deviennent mobiles, et cette disparition est attribuée à la migration des atomes de C vers les défauts ponctuels [1], où ils sont alors piégés. Cette brusque diminution de la concentration de carbone en solution solide n'est pas présente pour les échan-

1. Rappelons que dans une expérience de frottement interne, le carbone est identifié grâce à son pic de Snoek qui correspond à un maximum de frottement interne en fonction de la fréquence de sollicitation du pendule de torsion. La position (en termes de fréquence) de ce pic est reliée à l'énergie de migration de l'atome de carbone. La hauteur du pic à cette fréquence est quant à elle proportionnelle à la concentration d'atomes de carbone qui diffusent avec cette énergie de migration, c'est-à-dire à la concentration d'atomes de carbone isolés dans la matrice. Ainsi, lorsque les atomes de carbone sont piégés par un défaut, leur paysage énergétique local est fortement modifié, si bien qu'ils ne migrent plus avec la même énergie de migration que les atomes de carbone isolés. Ainsi, la hauteur du pic associé à la migration de ces derniers diminue. En toute rigueur, on ne peut donc pas dire que les atomes de carbone dans ce cas disparaissent de la solution solide, mais simplement qu'ils ne sont plus isolés dans la matrice de fer.

tillons non irradiés (*cf.* Fig. 3.2), ce qui tend à conforter cette interprétation. À partir de $T$ = 470-570 K (en fonction de la concentration en carbone), les atomes de C retournent en solution solide, mais leur concentration présente un maximum qui correspond aux estimations des limites de solubilité à cette température pour l'équilibre ferrite/cémentite. L'analyse des cinétiques de décroissance de la concentration de C par une loi bi-moléculaire suggère que les pièges évoqués sont bien des lacunes, mais les auteurs n'excluent pas une possible contribution des auto-interstitiels au piégeage des atomes de carbone.

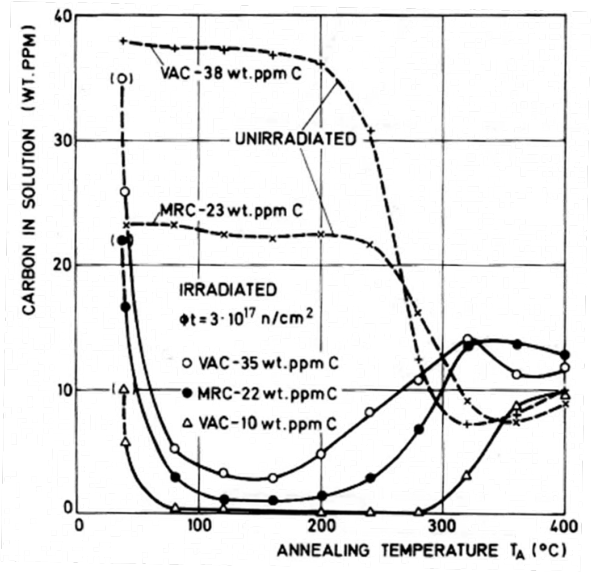



FIGURE 3.2 – Concentration de carbone en solution solide mesurée par frottement interne au cours du recuit d'échantillons non-irradiés (pointillés) et irradiés (lignes continues). La diminution brutale de la concentration de C pour les échantillons irradiés est attribuée au piégeage de ces derniers sur les lacunes créées lors de l'irradiation aux neutrons. À $T$ = 673 K (400°C), la cémentite a précipité et la concentration de carbone en solution solide correspond à la limite de solubilité de l'équilibre ferrite/cémentite. Ce graphe est reproduit d'après la Réf. [322].

D'autres travaux (mesures de frottement interne associée à de la spectroscopie par annihilation de positons) ont plus tard apporté de nouveaux indices tendant à expliquer que ce sont majoritairement les lacunes qui piègent les atomes de carbone [223].

Au cours des dernières années, les cinétiques d'évolution des atomes de carbone dans une solution solide de fer irradiée ont pu être modélisées en s'appuyant sur des approches orientées objets, *e.g.* [154] ou encore [143, 145, 144]. Ces simulations présentent un accord satisfaisant avec certaines expériences, mais posent des problèmes de paramétrisation qui limitent leur champ d'application et imposent de formuler des hypothèses simplificatrices qui ne sont pas nécessairement justifiées, par exemple l'immobilité des amas $V_n\mathrm{C_m}$ qui implique de négliger les effets liés au couplage de flux entre lacunes et atomes de carbone.

### 3.1.3 Méthodes de contrôle de la microstructure d'un acier

La microstructure d'un acier (et par microstructure nous entendons distribution, taille, morphologie, nature et densité des carbures) peut être contrôlée de diverses manières, par exemple en créant une sursa-

turation de lacunes dans le matériau (lors d'une irradiation ou d'une trempe) destinée à piéger les atomes de carbone [313, 100, 10, 314].

Ce principe de piégeage des lacunes peut être mis à profit par l'ajout d'une impureté au système, impureté qui serait préférentiellement piégée par les défauts ponctuels, rendant ces derniers inopérants vis-à-vis de la précipitation du carbone. Dans les alliages substitutionnels, une telle impureté peut ainsi conduire à un ralentissement des cinétiques de précipitation [277], et on peut imaginer des applications similaires pour les aciers. Si l'impureté est choisie de manière à avoir une énergie de liaison particulière avec les lacunes, ces dernières seront piégées ou libres de migrer en fonction de la température. De cette manière, on est capable de contrôler la précipitation et la partie du traitement thermique dans laquelle elle intervient [250].

Différentes techniques de flux énergétiques concentrés peuvent également modifier la microstructure des aciers : laser, électrons, ions, chacune pouvant être pulsée ou continue. Ces méthodes peuvent entraîner notamment un échauffement local, des défauts de structure et des ondes de compression qui se propagent dans le matériau. Par exemple, l'irradiation de la perlite par des électrons est capable de fragmenter les plaques de cémentite (*cf.* Fig. 3.3a), conduisant ainsi à une nouvelle microstructure et donc à de nouvelles propriétés mécaniques du système [140].

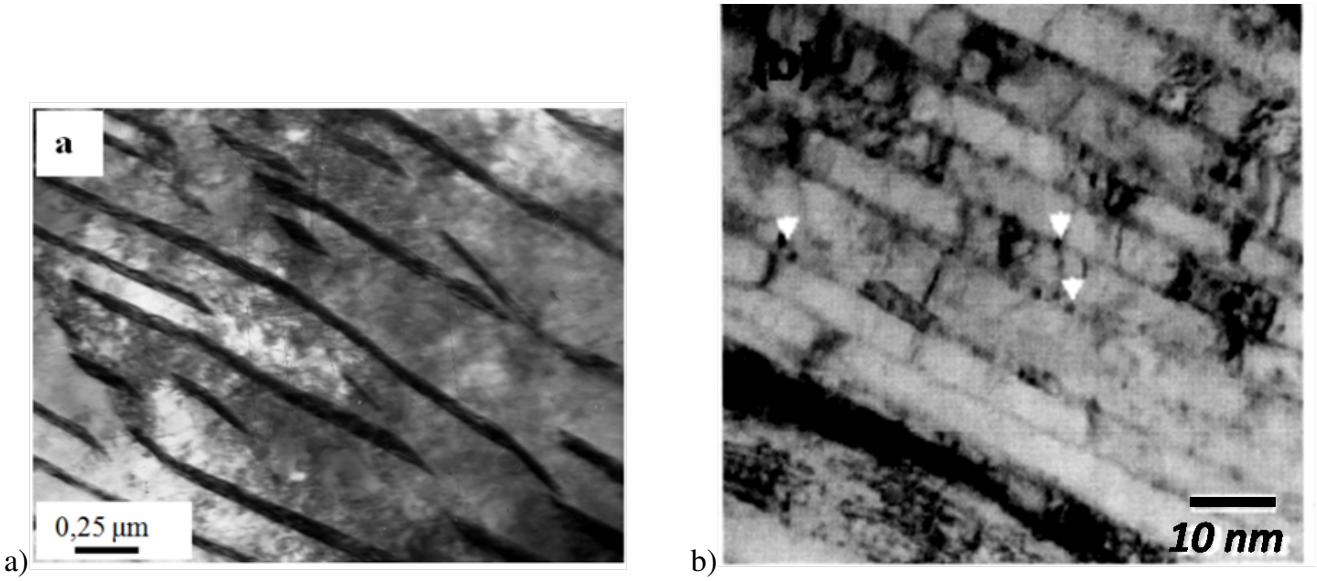



FIGURE 3.3 – Deux exemples de microstructures perlitiques (alternance de plaques de ferrite et de cémentite) particulières, observées en MET. Le cliché a) est issu de la Réf. [140] et montre la fragmentation des plaques de cémentite (contraste foncé) suite à une irradiation aux électrons pulsée. Le cliché b) est issu de la Réf. [331] et correspond à une perlite obtenue par déformation plastique sévère. Il est intéressant de noter la différence d'échelle entre ces deux microstructures (0.25 $\mu m$ contre 10 $nm$). Les flèches blanches désignent des petites particules sphériques de cémentite qui apparaissent lors de l'écrouissage du matériau.

Toujours dans la perlite, des limites d'élasticité très élevées sont obtenues par déformation plastique sévère du matériau. La microstructure de ces aciers correspond à de la perlite classique, exceptée qu'elle est très fine : les plaques de cémentite sont de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur et séparées d'une épaisseur de ferrite d'environ 10 nm (*cf.* Fig. 3.3b) [262, 331, 296] .

### 3.1.4 Effets généraux de l'irradiation sur la microstructure d'un matériau

Les effets de l'irradiation dans les matériaux sont très variés. Nelson *et al.* expliquent que les deux effets majeurs sont l'accélération de la diffusion (due à la sursaturation de lacunes) et la destruction des précipités (due aux chocs balistiques à haute énergie des particules incidentes) [234]. Pour ce deuxième effet, les atomes sont éjectés depuis les précipités vers la solution solide, et le précipité se dissout petit à petit si les atomes n'ont pas le temps de regagner le précipité entre deux chocs successifs. Ce mécanisme peut également conduire à une destruction de l'ordre dans les précipités ordonnés, et à l'apparition de parois d'antiphase. Selon les auteurs, les effets d'irradiation font apparaître un nouvel état d'équilibre du système, et notamment une taille maximale d'amas au-dessus de laquelle ces derniers auront tendance à se dissoudre. Leur modèle prédit donc que dans l'état stationnaire, tous les précipités sont censé avoir la même taille.

Quelques années plus tard, Russell complète la description des effets d'irradiation en y ajoutant les effets liés à la germination et la croissance (ou dissolution) de phases stables, métastables ou nouvelles, ainsi que les phénomènes de ségrégation [257]. Les lacunes peuvent par exemple favoriser la croissance de phases incohérentes avec la matrice en s'éliminant sur les interfaces. D'autre part, la diminution de la taille des précipités expliquée par Nelson *et al.* s'accompagne selon Russell d'une augmentation des limites de solubilité dans la solution solide par effet Gibbs-Thomson, ce qui devrait déstabiliser les petites particules et éventuellement conduire à leur dissolution complète. Russell précise également qu'il n'y a pas d'état d'équilibre attendu sous irradiation car les matériaux irradiés présentent plusieurs aspects incompatibles avec les définitions thermodynamiques usuelles, notamment :

- les métaux sous irradiations contiennent des gradients stationnaires de concentrations de défauts et d'espèces, et le potentiel chimique de ces derniers n'est donc pas une constante dans tout le système ;
- les processus athermiques correspondant à l'injection de particules très énergétiques dans le système vont à l'encontre du principe de bilan détaillé qui garantit l'évolution du système vers un état d'équilibre.

Ainsi l'état stationnaire d'un système sous irradiation ne peut pas être obtenu par des approches de type minimisation de la production d'entropie, et il est nécessaire d'utiliser des approches atomistiques, car c'est à cette échelle que les processus liés à l'irradiation se produisent.

### 3.1.5 Bilan de l'étude bibliographique

Cette synthèse bibliographique est loin d'être exhaustive, mais elle sert de base au raisonnement suivant : la microstructure des aciers est générée par des processus hors d'équilibre. C'est donc la résistance au vieillissement (en fonction de la température) de ces microstructures métastables qui confèrent aux aciers leurs propriétés mécaniques intéressantes et variées. Cette microstructure peut être maîtrisée de différentes manières et notamment par les traitements thermiques (trempes et recuits), la déformation plastique sévère, les flux concentrés d'énergie, l'ajout d'impuretés, ou encore une combinaison savante de ces méthodes. Par exemple, les lacunes produites lors d'une irradiation peuvent piéger les atomes de carbone en solution solide et ainsi inhiber la précipitation de certains carbures. Les effets de l'irradiation sont divers et variés, et on en sait aujourd'hui plus sur les interactions entre les lacunes et les solutés, comme nous l'avons montré aux deux premiers chapitres. Compte-tenu de ces remarques, il apparaît intéressant de réaliser une investigation plus poussée du rôle des lacunes dans la précipitation des carbures. Une telle étude pourrait alors suggérer de nouvelles voies de synthèses d'aciers avec une microstructure

particulière.

## 3.2 Précipitation de la cémentite dans une solution solide de Fer-$\alpha$

La cémentite est traditionnellement créée en réalisant une trempe depuis la phase $\gamma$ du fer (FCC, 1185 K < $T$ < 1667 K). Le mécanisme admis pour expliquer cette transformation est le suivant : la limite de solubilité du carbone étant plus élevée dans le fer-$\gamma$ que dans le fer-$\alpha$, la concentration de carbone en solution solide dans le fer-$\gamma$ peut être choisie de telle sorte qu'elle soit supérieure à la limite de solubilité dans le fer-$\alpha$ à plus basse température. Ainsi, suite à la trempe depuis la phase $\gamma$, le carbone est en sursaturation dans le fer-$\alpha$, ce qui crée une force motrice de précipitation. Selon la concentration nominale en C,la température et la vitesse de trempe, la capacité du carbone à se réorganiser en diffusant peut être limitée. Cela donne lieu à toute une variété de microstructures (*e.g.* perlite, bainite, martensite et leurs variantes respectives). À basse température ($T$ < 1185 K), la partie riche en fer du diagramme de phase Fe-C consiste le plus souvent en un équilibre entre la solution solide de fer-$\alpha$ et la cémentite ($\mathrm{Fe_3C}$), qui est un carbure de fer métastable (*cf.* Fig. 1.2). Le véritable diagramme de phase doit considérer l'équilibre solution solide/graphite, mais la précipitation de ce dernier est beaucoup plus difficile que celle de la cémentite, ceci pour des raisons cinétiques (sauf si le graphite peut croître en surface de l'échantillon de fer par exemple). Ainsi en pratique, c'est l'équilibre ferrite/cémentite qui fixe la microstructure. À l'échelle atomique, le mécanisme de précipitation de la cémentite n'est cependant pas bien établi.

Nous explorons ici la possibilité d'une précipitation de la cémentite directement dans la ferrite et à température fixée, ce qui permettrait certainement d'obtenir de nouvelles microstructures du système biphasé ferrite/cémentite, ou de mieux maîtriser les microstructures déjà identifiées. Pour cela, nous nous appuyons sur le concept du "$K$-state" (*e.g.* [160]) schématisé sur la Fig. 3.4.

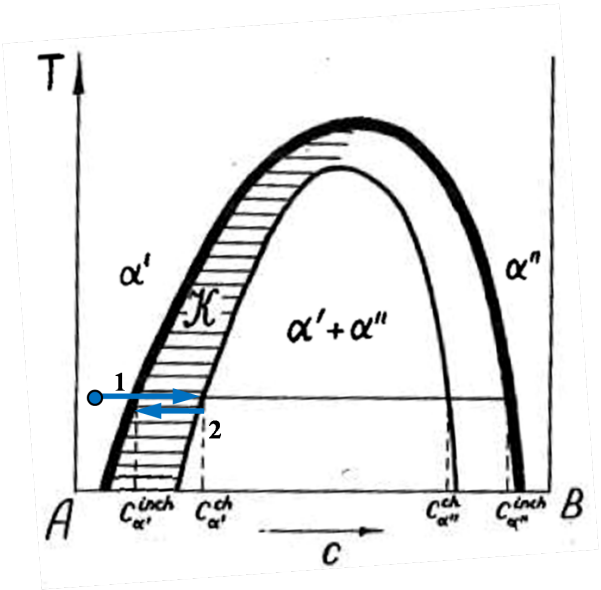



FIGURE 3.4 – Diagramme de phase faisant apparaître le $K$-state, c'est-à-dire la zone de concentration et de température située entre les limites de solubilité cohérente et incohérente du système $\alpha'/\alpha''$ (d'après [160]).

L'idée est de considérer, dans le cas où les phases $\alpha'$ et $\alpha''$ ne sont pas cohérentes, deux limites de solubilité pour l'équilibre entre la solution solide $\alpha'$ et l'état biphasé $\alpha''$ : une limite de solubilité cohérente et une limite de solubilité incohérente. En partant de la solution solide $\alpha'$ (point bleu de la Fig. 3.4) et en augmentant la concentration $C$ (flèche 1), le système dépasse la limite de solubilité incohérente ($C_{\alpha'}^{inch}$) sans précipiter, créant ainsi une solution solide métastable. La perte de cohérence nécessite beaucoup d'énergie, et les forces élastiques qui la provoquent ne sont pas suffisamment importantes dans un précipité de $\alpha''$ de petite taille, car à la stabilisation du précipité par relaxation élastique s'oppose la déstabilisation du système par perte de cohérence. En revanche, les atomes de $\alpha''$ peuvent former un précipité cohérent avec la matrice, moins stable que le précipité incohérent, mais plus facile à former d'un point de vue cinétique. Cette précipitation cohérente intervient sitôt que $C \geq C_{\alpha'}^{ch}$. Les précipités cohérents vont alors grossir, jusqu'à atteindre une taille où les forces élastiques à l'intérieur du précipité seront suffisamment importantes pour que leur relaxation contrebalance (au niveau énergétique) la perte de cohérence. Celle-ci est possible par la création de dislocations d'interface ou par absorption de lacunes au niveau de l'interface (*i.e.* disparition de sites cristallins). En grossissant, les germes incohérents ramènent la limite de solubilité de $\alpha''$ dans la solution solide vers $C_{\alpha'}^{inch}$, ce qui correspond au véritable équilibre thermodynamique.

Il existe des relations d'orientation cohérentes entre la ferrite et la cémentite [8, 270, 334], mais certaines interfaces des précipités tri-dimensionnels de cémentite insérés dans la matrice de ferrite sont nécessairement incohérentes avec celle-ci. Nous souhaitons nous appuyer sur le concept du $K$-state, à savoir une précipitation en deux étapes, pour comprendre la précipitation de la cémentite dans la solution solide de ferrite. En effet, si les processus de relaxation élastique n'interviennent que dans un second temps, nos modèles d'interaction sur réseau permettent d'étudier les premiers instants de précipitation. La première étape de notre démarche consiste à trouver un précipité de stœchiométrie $\mathrm{Fe_3C}$ qui soit stable et cohérent avec la ferrite (§ 3.2.1). Nous proposons ensuite un chemin cinétique de précipitation de ce carbure cohérent (§ 3.2.2). La perte de cohérence du précipité par relaxation des contraintes élastiques n'a pas été étudiée, mais certains aspects seront discutés (§ 3.2.3).

### 3.2.1 Construction d'un carbure $\mathrm{Fe_3C}$ sur le réseau BCC de la ferrite

L'idée de cette section est de trouver la structure cristallographique d'un carbure de stœchiométrie $\mathrm{Fe_3C}$ où les atomes de Fe occupent les même sites que dans la ferrite. Pour construire cette structure, nous nous appuyons sur les énergies d'interaction C-C dans la ferrite, calculée en DFT par Chu-Chun Fu [95] :

| $\lambda$- [nn] | 1 | 2 | 3 | 4 | 4F | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E^{bt}\left(CC_{\vert\lambda}\right)$-[eV] | -1.90 | -0.81 | -0.22 | -0.02 | -1.51 | -0.05 | -0.06 |

| $\lambda$- [nn] | 7 | 7F | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $E^{bt}\left(CC_{\vert\lambda}\right)$-[eV] | -0.09 | 0.00 | -0.14 | -0.05 | +0.04 | +0.05 |

TABLE 3.1 – Énergie de liaison entre deux atomes de carbone dans la ferrite, d'après les calculs DFT réalisés par Chu-Chun Fu [95]. Une valeur positive indique que les atomes de C sont plus stables en position $\lambda$-ièmes nn qu'isolés. Les notations de $\lambda$-ièmes nn sont celles de la Fig. 1.5.

Les énergies de liaison C-C du Tableau 3.1 sont majoritairement répulsives et les atomes de C ont donc tendance à se repousser entre eux, surtout à faibles distances. Ainsi, nous cherchons une structure de stœchiométrie $Fe_3C$ qui minimise cette répulsion. Le meilleur candidat que nous ayons pu trouver est celui de la Fig. 3.5 qui ne fait intervenir que des liaisons $4^{ème}$, $5^{ème}$, $9^{ème}$ et $10^{ème}$ nn. Par la suite, cette structure sera désignée sous le nom de $\alpha$-$Fe_3C$.

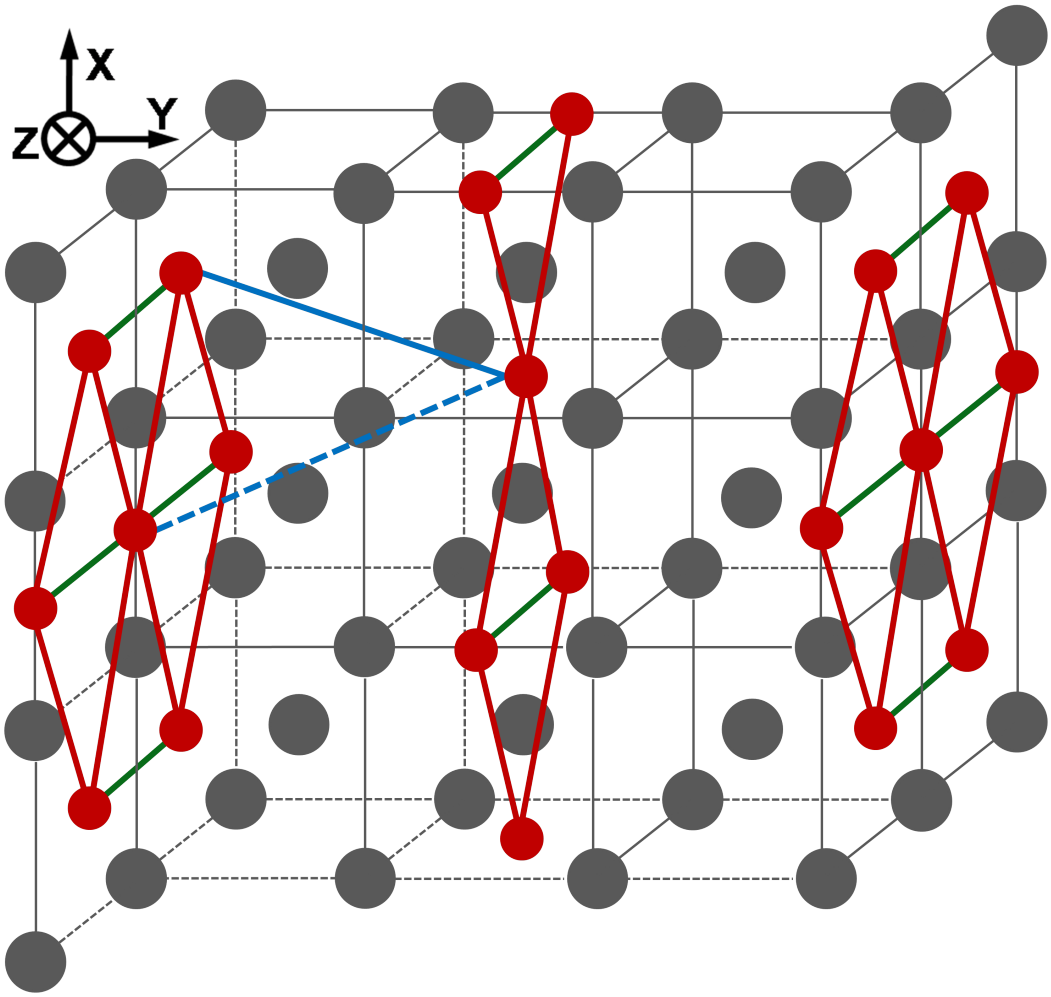



FIGURE 3.5 – Structure retenue comme carbure $Fe_3C$ cohérent avec la matrice de fer BCC. Les disques gris représentent les atomes de fer, et les disques rouges les atomes de carbone. Les liaisons C-C $4^{èmes}$ (en vert) et $5^{èmes}$ nn (en rouge) ont été représentées, ainsi qu'un exemple de liaison $9^{èmes}$ et $10^{èmes}$ nn (en bleu, respectivement en trait plein et pointillé). Cette structure est dénotée $\alpha$-$Fe_3C$ par la suite.

La structure $\alpha$-$Fe_3C$ présente de nombreuses similitudes avec la véritable structure de la cémentite $Fe_3C$ (les coordonnées des atomes pour la cémentite sont issues de [47]). En faisant abstraction des atomes de fer de la Fig. 3.5, les atomes de C forment une structure hexagonale compacte déformée, dont les plans basaux sont perpendiculaires à l'axe $y$. Cette organisation des atomes de C se retrouve également dans la structure de la cémentite, comme cela est montré Fig. 3.6.

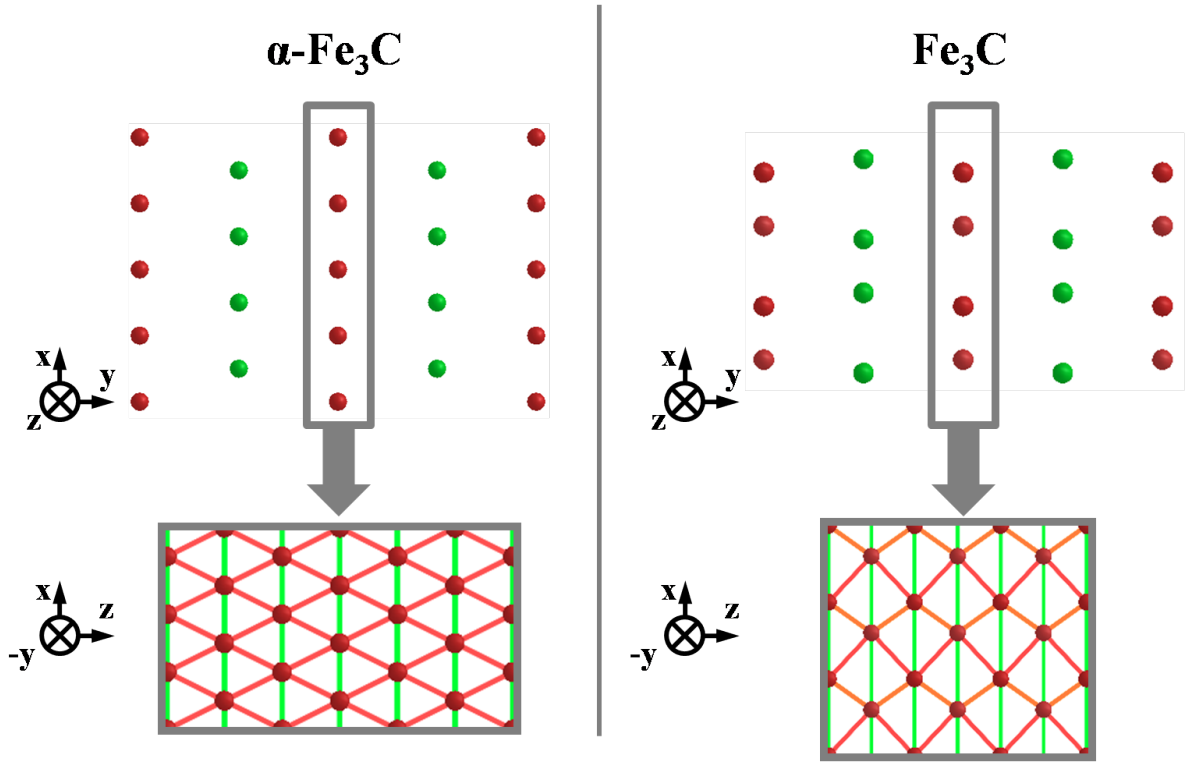



FIGURE 3.6 – Comparaison de la structure des atomes de carbone dans $\alpha$-$Fe_3C$ et dans $Fe_3C$. Les atomes rouges et verts sont des atomes de carbone, la couleur permettant simplement de souligner leur appartenance à un plan de coordonnée $y$ fixée.

Seuls sont représentés les atomes de C dans la Fig. 3.6, et leur couleur permet seulement de faire la distinction entre deux plans $\{010\}$ successifs. Le détail d'un de ces plans dans $\alpha$-$Fe_3C$ et dans $Fe_3C$ montre bien que les atomes de C forment des hexagones déformés. Deux longueurs de liaisons apparaissent pour la $\alpha$-$Fe_3C$ et les atomes sont régulièrement espacés dans une direction $\langle 101 \rangle$, tandis que que pour la cémentite, trois longueurs de liaisons apparaissent et les deux plus proches voisins d'un atome donné dans une direction $\langle 101 \rangle$ ne sont pas équidistants. Ainsi, la cémentite donne lieu à une alternance de rangs atomiques $\langle 001 \rangle$ proches et éloignées au sein d'un plan $\{010\}$. Dans la cémentite-$\alpha$, on n'observe pas cette alternance et tous les rangs atomiques $\langle 001 \rangle$ sont équidistants dans un plan $\{010\}$.

Nous comparons maintenant l'organisation des atomes de fer entre les deux structures. La répartition des atomes de fer dans les plans perpendiculaires à l'axe $(010)$ est identique : les plans contenant du carbone contiennent également des atomes de Fe, avec une stœchiométrie Fe$C$, et sont chacuns entourés de deux plans ne contenant que des atomes de fer, ce qui est cohérent avec la stœchiométrie $Fe_3C$ de la structure globale. Dans la cémentite-$\alpha$, les atomes de fer appartenant à un plan contenant du carbone se trouvent entre deux rangées consécutives $\langle 001 \rangle$ d'atomes de C, et les atomes de fer situés dans les plans $\{010\}$ adjacents sont en face des colonnes $\langle 001 \rangle$ de C, *i.e.* ces colonnes de C et les colonnes $\langle 001 \rangle$ de fer adjacentes ont la même coordonnée $x$. Sur ce point, les atomes de fer sont organisés différemment dans $Fe_3C$ : entre deux colonnes $\langle 001 \rangle$ de C éloignées, on trouve deux colonnes de fer $\langle 001 \rangle$ appartenant au même plan $\{010\}$, et aucun atome de fer dans ce plan entre deux colonnes $\langle 001 \rangle$ de C proches. Entre celles-ci, on trouve par contre deux colonnes $\langle 001 \rangle$ de Fe dans chacun des deux plans $\{010\}$ adjacents. Enfin, dans la structure $\alpha$-$Fe_3C$, les atomes de C sont situés sur un site de géométrie octaédrique, définie

par les 6 atomes de Fe plus proches voisins. Dans la cémentite $Fe_3C$, les atomes de C possèdent également 6 plus proches voisins de fer, formant cette fois un prisme triangulaire dont l'atome de carbone occupe le centre [47].

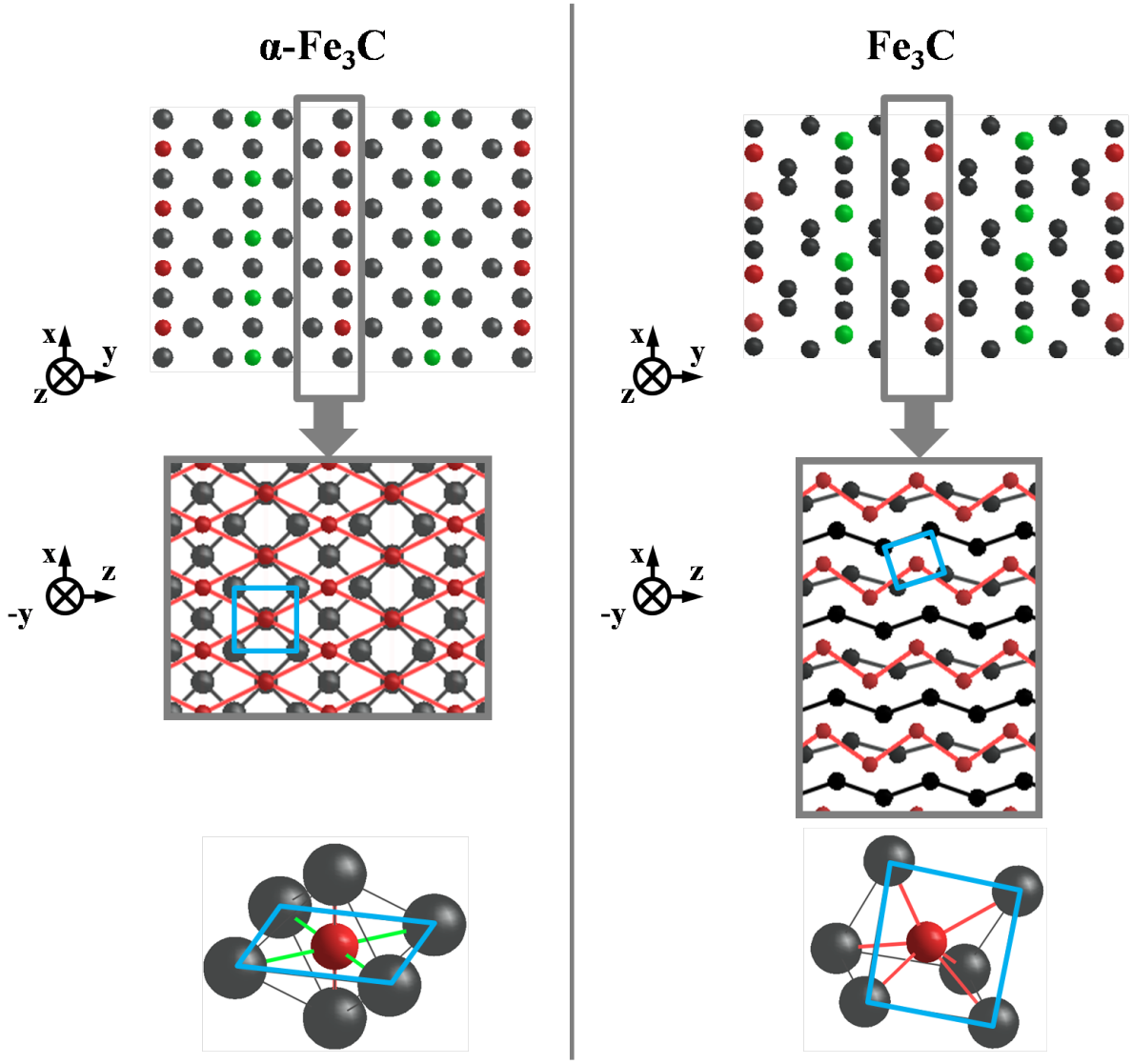



FIGURE 3.7 – Comparaison de la structure des atomes de fer et de carbone dans $\alpha$-$Fe_3C$ et dans $Fe_3C$. Les atomes rouges et verts sont des atomes de carbone, la couleur permettant simplement de souligner leur appartenance à un plan de coordonnée $y$ fixée. Les atomes de fer sont représentés en gris (ou en noir). Dans le deuxième schéma de la colonne $Fe_3C$, les atomes de fer en noir sont dans le même plan ($\perp y$) que les atomes de carbone (rouge), tandis que les atomes de fer en gris sont situés dans un plan $\perp y$ adjacent. La dernière ligne montre la géométrie de la coordination de chaque atome de carbone par rapport à ses plus proches voisins fer.

Ainsi, le passage de $\alpha$-$Fe_3C$ à $Fe_3C$ nécessite une distorsion des positions relatives des atomes de C, ainsi qu'un déplacement de certains atomes de fer dans un plan $\{010\}$ adjacent. Ces déplacements d'atomes sont schématisés par les flèches bleues sur la Fig. 3.8.

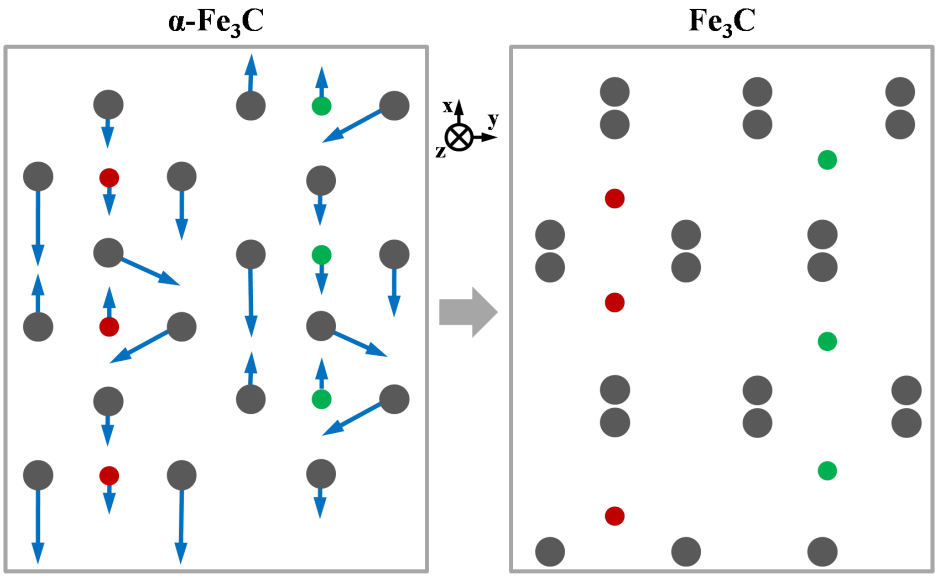



FIGURE 3.8 – Schéma en 2D des déplacements d'atomes de C et de Fe nécessaires pour passer du carbure $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ au carbure $\mathrm{Fe_3C}$. Ces déplacements sont qualitatifs, et la longueur de la flèche n'est pas nécessairement proportionnelle à l'amplitude du déplacement. Les atomes de carbone sont représentés en rouge et vert, les atomes de fer en gris.

Cette transformation ne requiert pas d'échanges entre deux atomes. Précisons que le volume d'une maille de cémentite ($\mathrm{Fe_{12}C_4}$) est de 154.46 $\mathrm{\AA}^3$, tandis que le volume d'une maille de cémentite-$\alpha$ est inférieur : 143.33 $\mathrm{\AA}^3$. La différence entre ces deux volumes est de 11.13 $\mathrm{\AA}^3$ (7.77% de la maille de $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$), soit environ le volume atomique du fer BCC (11.82 $\mathrm{\AA}^3$). Pour évoluer vers la cémentite, le précipité de $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ devra donc se dilater, ce qu'il pourra faire en absorbant des lacunes, à raison d'environ une lacune pour 12 atomes de fer et 4 atomes de carbone. En effet, si une lacune se trouve en surface du précipité de $\alpha$-$\mathrm{Fe_3C}$, ce dernier peut simplement se dilater, faisant ainsi disparaître le site cristallographique vide. Ce procédé permet d'expliquer la perte de cohérence entre la matrice de fer et la cémentite. Il existe cependant des plans et directions cristallographiques selon lesquels la ferrite et la cémentite sont cohérentes, ces plans et directions étant décrits par les relations d'orientation [8, 270, 334]. Ces relations pourraient fournir des renseignements sur les positions préférentielles des sites éliminés lors de l'expansion de la cémentite-$\alpha$. Pour que cette expansion s'effectue, il est d'ailleurs nécessaire (mais pas suffisant) d'avoir une force motrice, soit une différence d'énergie favorable entre la phase avant et après dilatation. Des calculs DFT [17] ont montré que la cémentite était effectivement plus stable que la cémentite-$\alpha$, mais la formation de la structure compliquée de la cémentite ne pourra pas être satisfaite pour tous les atomes du précipité initial de cémentite-$\alpha$, notamment pour ceux situés en bord de précipité. Pour ces derniers, s'ajoute une déstabilisation énergétique due à la perte de cohérence entre la matrice et le carbure. Ainsi, avec une approche de type loi capillaire et théorie classique de la germination (*e.g.* [52]), il apparaît une taille critique de précipité pour laquelle la transformation $\alpha - \mathrm{Fe_3C} \rightarrow Fe_3C$ est motivée par une force motrice thermodynamique. Cependant, comme nous l'avons expliqué, le terme de surface serait très compliqué à calculer dans ce type d'approche. Enfin, précisons que la dilatation nécessaire pour passer de la cémentite-$\alpha$ à la cémentite n'est pas isotrope. Avec les orientations de la Fig. 3.5, le système doit subir les déformations suivantes : une compression de 22% selon l'axe $y$, une

dilatation de $57\%$ selon l'axe $z$, et une compression de $12\%$ selon l'axe $x$.

Par manque de temps, la transformation $\alpha - \mathrm{Fe_3C} \rightarrow Fe_3C$ n'a cependant pas été étudiée. Une combinaison de calculs DFT et une approche élastique devrait permettre de déterminer dans quelles conditions (température et taille de précipité) elle pourra se produire. Nous avons préféré nous concentrer sur la formation de la structure $\alpha$-$\mathrm{Fe_3C}$ depuis la solution solide de fer-$\alpha$.

Cette première étape ne paraît pas évidente puisque, rappelons-le, les atomes de C ont des interactions qui, deux à deux, sont principalement répulsive dans le fer-$\alpha$ (*cf.* Tableau 3.1). Si la structure $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ est réellement stable (cette hypothèse sera abordée au § 3.2.3), c'est qu'il existe une taille critique à partir de laquelle les atomes de C placés dans une configuration particulière deviennent plus stables qu'isolés dans la matrice. En terme de modèle d'Ising sur réseau, cela se traduit par l'existence d'au moins une interaction de $n$-uplet attractive. Toute la question est de déterminer le nombre $n$, la configuration des $n$ atomes impliqués, et la valeur de l'interaction correspondante. La méthode la plus précise consiste à calculer l'énergie de liaison de différentes configurations d'atomes de C en DFT, en espérant que le chiffre $n$ ne soit pas trop important. Au niveau des configurations à tester, on peut s'inspirer de la position relative des atomes de C dans la cémentite-$\alpha$. Cette façon de procéder est cependant coûteuse en temps de calcul et nous nous sommes donc orientés vers une approche plus phénoménologique, qui permet de mettre qualitativement en avant un certain nombre de phénomènes physiques (*cf.* § 3.2.2 et 3.3.1). L'intérêt dévoilé par ces étude pourra ensuite motiver, ou non, une approche plus quantitative telle que celle décrite plus haut.

Pour le $n$-uplet qui stabilisera le cémentite, nous choisissons l'interaction la plus simple possible, *i.e.* une interaction à trois corps, puisque les interactions de paires sont répulsives. Pour ce qui est des configurations envisageables de ce triplet de C, nous en avons sélectionné trois, qui englobent les interactions entre un C et ses plus proches voisins dans un réseau HCP de carbone. Ce choix arbitraire s'inspire du fait que, dans la structure $\alpha$-$\mathrm{Fe_3C}$, les atomes de C forment une structure HCP déformée. Ce raisonnement donne donc trois triplets de C qui stabiliseront la cémentite-$\alpha$. Ils sont représentés sur la Fig. 3.9 et les interactions correspondantes sont notées $\varepsilon^{CCC}_{455}$, $\varepsilon^{CCC}_{5.9.10}$ et $\varepsilon^{CCC}_{4.10.10}$, respectivement.

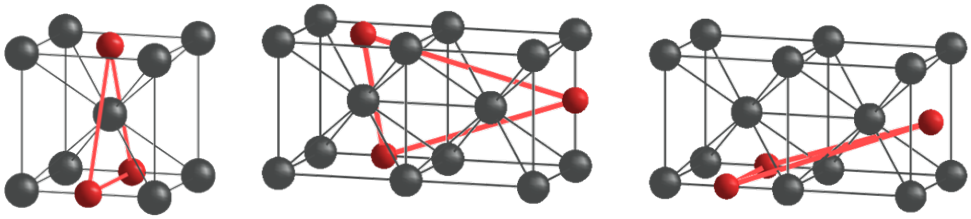


FIGURE 3.9 – Schémas des interactions de triplets entre trois atomes de carbone sélectionnées pour stabiliser la structure $\alpha$-$\mathrm{Fe_3C}$. Ces interactions sont notées dans l'ordre : $\varepsilon^{CCC}_{455}$, $\varepsilon^{CCC}_{5.9.10}$ et $\varepsilon^{CCC}_{4.10.10}$. Les atomes de C sont en rouge, et les atomes de Fe en gris.

Reste à déterminer la valeur de ces interactions. La différence d'énergie $\Delta E_C\,(\alpha - \mathrm{Fe/Fe_3C})$ entre un atome de C appartenant à la cémentite et un atome de C isolé dans la matrice de fer-$\alpha$ est déduite du calcul de la limite de solubilité du carbone présenté dans la Sec. 1.4.2 [eV/C] :

$$\Delta E_C\,(\alpha - \mathrm{Fe/Fe_3C}) = 0.57 + 1.47 k_B T. \tag{3.1}$$

Pour un modèle d'Ising sur réseau comprenant des interactions C-C de paires jusqu'au $8^{ème}$ nn (modèle présenté dans la Sec. 1.3.1.2) et les trois interactions de triplet de la Fig. 3.9, la différence d'énergie

$\Delta E_C\left(\alpha-\mathrm{Fe}/\alpha-\mathrm{Fe_3C}\right)$ s'écrit :

$$\Delta E_C\left(\alpha-\mathrm{Fe}/\alpha-\mathrm{Fe_3C}\right)=\frac{1}{2}\left(2\varepsilon_4^{CC}+4\varepsilon_5^{CC}\right)+\frac{1}{3}\left(6\varepsilon_{455}^{CCC}+12\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}+6\varepsilon_{4.10.101}^{CCC}\right). \tag{3.2}$$

Nous n'avons pas souhaité augmenter la portée des interactions de paire C-C dans le modèle pour ne pas réduire l'efficacité des simulations MC. De plus, la convergence des calculs DFT n'a pas été vérifiée pour des interactions au-delà des $8^{èmes}$ nn car cela demanderait un temps de calcul important. Les valeurs de $\varepsilon_4^{CC}$ et $\varepsilon_5^{CC}$ sont issues du modèle d'interaction développé dans la Sec. 1.3.1. Précisons que sans les interactions de triplets, $\Delta E_C\left(\alpha-\mathrm{Fe}/\alpha-\mathrm{Fe_3C}\right)=-0.12$ eV/C : les atomes de C préfèreraient donc être isolés dans la matrice de fer plutôt que de s'associer pour former la cémentite-$\alpha$. Notre objectif étant seulement de comprendre qualitativement la création du carbure $\alpha-\mathrm{Fe_3C}$, nous supposerons $\varepsilon_{455}^{CCC}=\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}=\varepsilon_{4.10.10}^{CCC}=\varepsilon^{CCC}$. En supposant de plus l'égalité entre l'énergie de $\mathrm{Fe_3C}$ et celle de $\alpha-\mathrm{Fe_3C}$ [2], les Eqs. 3.1 et 3.2 sont égales, soit :

$$\varepsilon^{CCC}=\frac{\Delta E_C\left(\alpha-\mathrm{Fe}/\mathrm{Fe_3C}\right)-\left(\varepsilon_4^{CC}+\varepsilon_5^{CC}\right)}{8}=0.086+0.18k_BT. \tag{3.3}$$

Afin de vérifier ce calcul de la valeur des triplets de carbone, ainsi que leur implémentation dans notre code Monte Carlo, nous avons réalisé un couple de diffusion $\alpha-\mathrm{Fe_3C}$/solution solide de fer-$\alpha$ et avons mesuré au cours d'une simulation MC dans l'ensemble canonique (avec un algorithme Metropolis pour lequel la probabilité de réalisation d'un évènement est obtenue à partir de la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final du système), la concentration de carbone en solution solide. Elle doit théoriquement correspondre à la limite de solubilité du carbone en solution solide. La Fig. 3.10 montre que le diagramme de phase ainsi mesuré correspond à celui calculé dans le chapitre 1, ce qui valide notre ajustement des triplets de carbone $\varepsilon^{CCC}$.

2. Dans le cadre de la théorie du $K$-state (*cf.* Fig. 3.4), on suppose que la différence entre les limites de solubilité cohérentes et incohérentes est faible. Pour simplifier la paramétrisation des interactions de triplets entre trois atomes de carbone, nous choisissons de négliger cette différence de limite de solubilité, qui est liée à la différence d'énergie de cohésion entre les carbures $\alpha-\mathrm{Fe_3C}$ et $\mathrm{Fe_3C}$. Une étude quantitative devrait cependant rendre compte de cette différence.

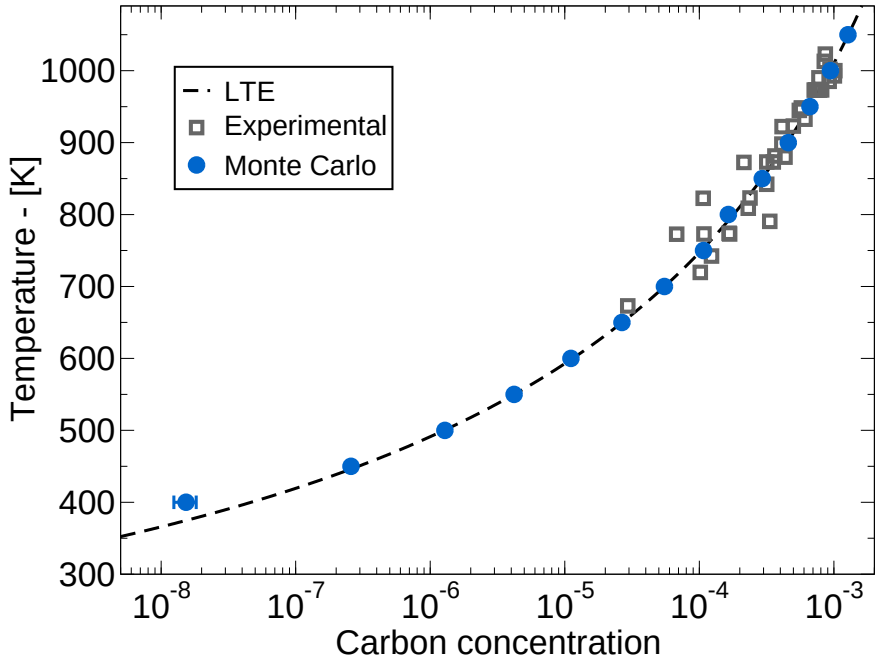



FIGURE 3.10 – Mesure en simulation MC des limites de solubilité du carbone dans la ferrite pour un couple de diffusion $\alpha$-Fe/$\alpha$-$Fe_3C$, la phase $\alpha - Fe_3C$ étant stabilisée par des interactions de triplets de carbone de la Fig. 3.9.

À ce stade nous disposons donc d'un modèle d'Ising de paires et de triplets qui permet de créer une phase $\alpha - Fe_3C$ qui est plus stable que des atomes de carbone isolés en solution solide. Nous allons maintenant nous intéresser au chemin de précipitation de cette phase $\alpha - Fe_3C$.

### 3.2.2 Simulation AKMC de la précipitation de la phase $\alpha - Fe_3C$

La précipitation de la phase $\alpha - Fe_3C$ depuis la solution solide a été étudiée par simulation AKMC. Comme précédemment, un algorithme de type Metropolis a été utilisé (*cf.* § 1.2.1.1), et la différence d'énergie permettant de calculer la probabilité de succès d'un évènement est obtenue par un modèle KRA (*cf.* Fig. 2.11). L'état initial de la simulation est une solution solide aléatoire de C dans le fer, la concentration en C étant supérieure à la limite de solubilité obtenue Fig. 3.10. La simulation présentée ci-dessous a été réalisée à T = 1000 K avec une concentration initiale de C de 1 % atomique. À chaque pas MC, une lacune est produite sur les côtés de la boîte avec une probabilité de $10^{-7}$ par pas MC, ce qui est une modélisation grossière de l'irradiation, où les auto-interstitiels sont négligés. Au centre de la boîte, aucune lacune n'est créée, mais les lacunes peuvent évidemment migrer depuis les côtés vers le centre de la boîte. Les interactions entre les lacunes et les atomes de carbone sont calculées d'après notre modèle d'interaction sur réseau (*cf.* Sec. 1.3.2). Il n'y a pas de puits pour les lacunes, si bien que le système n'atteindra pas un état stationnaire, mais ce n'est guère important puisque nous souhaitons justement étudier le transitoire qui mène à la formation de la phase $\alpha - Fe_3C$. La Fig. 3.11 rappelle la géométrie de la boîte de simulation, et montre l'état du système à 4 instants de la simulation. Sur cette figure, seules les liaisons entre atomes de carbone qui apparaissent dans la cémentite-$\alpha$ sont représentées (en vert).

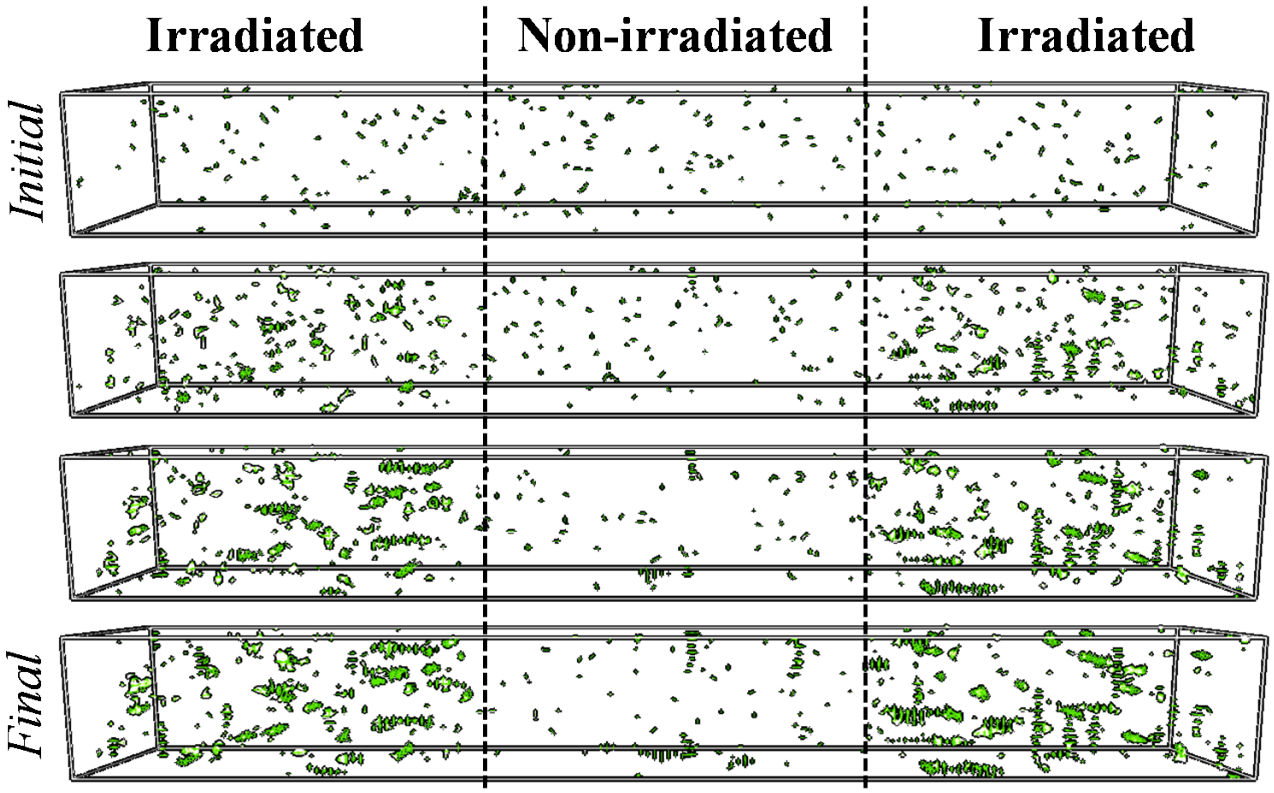



FIGURE 3.11 – Clichés issus d'une simulation AKMC de précipitation de la phase $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ dans la ferrite irradiée. Les liaisons $4^{èmes}$, $5^{èmes}$, $9^{èmes}$ et $10^{èmes}$ nn entre atomes de C sont représentées en vert. La simulation a été réalisée à T = 1000 K avec une concentration initiale de C de 1 % atomique, et une probabilité de création de lacunes de $10^{-7}$ par pas MC.

Nous observons tout d'abord que des petits amas de carbone se sont formés au cours de la simulation, et que ces amas se sont principalement formés sur les côtés de la boîte de simulation, c'est-à-dire dans les zones où les lacunes sont créées. De cette première observation qualitative, il semble que les lacunes aident le carbone à précipiter. Vérifions tout d'abord que le carbure qui précipite a bien la structure de la phase $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$. La Fig. 3.12a) est un agrandissement d'un des précipités de l'état final de la Fig. 3.11. Ce précipité anisotrope est constitué principalement d'atomes de carbone (en vert), même si l'on distingue quelques lacunes (en blanc) sur ses bords. Les atomes entre eux partagent les mêmes liaisons que dans la structure $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ ($4^{èmes}$, $5^{èmes}$, $9^{èmes}$ et $10^{èmes}$ nn). En réalité, ce précipité peut être assimilé à un germe de phase $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ qui aurait crû principalement selon la direction $y$ de la Fig. 3.5. Les Figs. 3.12b), c) et d) montrent comment ce type de précipité peut évoluer pour des temps de simulation plus importants, il est alors plus facile de reconnaître la structure $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ de la Fig. 3.5.

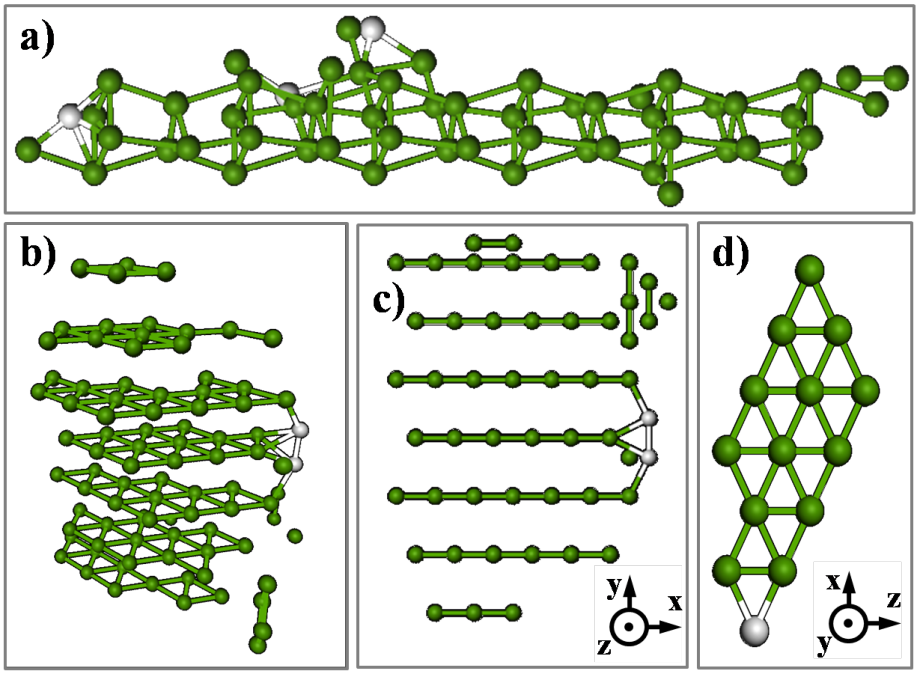



FIGURE 3.12 – a) Détail d'une zone de la boîte de simulation AKMC pour l'instant final de la Fig. 3.11 ; b),c),d) : Différentes vues d'un précipité de $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ pour des temps de simulation plus longs. Les atomes de C sont représentés en vert, les lacunes en blanc, et les liaisons C-C $4^{èmes}$, $5^{èmes}$ et $9^{èmes}$ nn en vert également.

Ainsi, cette simulation montre qu'il est possible d'initier la précipitation de la phase $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ depuis une solution solide aléatoire de fer-$\alpha$ sursaturé en C. Tentons à présent d'éclaircir le rôle des lacunes sur les premiers instants de la précipitation du carbure. D'après les énergies d'interaction de paire C-C répulsives (*cf.* Tableau 3.1), il semble difficile de créer un amas de C, même si des triplets attractifs $\varepsilon^{CCC}$ ont été ajoutés au modèle d'interaction pour stabiliser la phase $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$. Il faut, d'un point de vue cinétique, que deux atomes de carbone restent proches l'un de l'autre suffisamment longtemps pour qu'un troisième atome puisse arriver et former le triplet. En fonction de la température et de la configuration des 3 atomes de C, cet amas peut avoir une énergie de liaison totale négative ou faiblement positive. Sa probabilité d'existence reste donc faible, ce qui empêche la croissance du germe : en effet, pour que celle-ci puisse se produire, il faut que le temps de vie de ces petits amas de carbone soit supérieur au temps caractéristique de diffusion à longue distance d'un atome de C isolé dans la matrice, afin que celui-ci ait le temps de diffuser pour venir s'associer au germe existant. Un exemple de chemin de création d'un tel germe est représenté Fig. 3.13, où le numéro de chaque atome de carbone correspond à son ordre d'apparition (de 0 à 9) dans ce chemin. Le Tableau 3.2 décrit les liaisons créées à chaque ajout d'un atome de C, et donne la valeur de l'énergie d'ajout à T = 1000 K. Celle-ci dépend de la température car, en ajustant le triplet $\varepsilon^{CCC}$ sur la limite de solubilité du C dans le fer, nous avons rendu cette interaction dépendante de la température (Eq. 3.3). Précisons que l'énergie d'ajout est la différence d'énergie de liaison totale de l'amas (Eq. 1.8) avant et après l'ajout d'un atome. Le même exercice est réalisé en présence d'une lacune. Le carbone "0" est alors ajouté sur un site octaédrique $1^{er}$ nn de cette lacune, puisque cette configuration de la paire $V$C est la plus stable. Les atomes de C sont ensuite ajoutés un à un dans le même ordre que dans le cas sans lacune, et les énergies d'ajout correspondantes sont calculées

dans le Tableau 3.2.

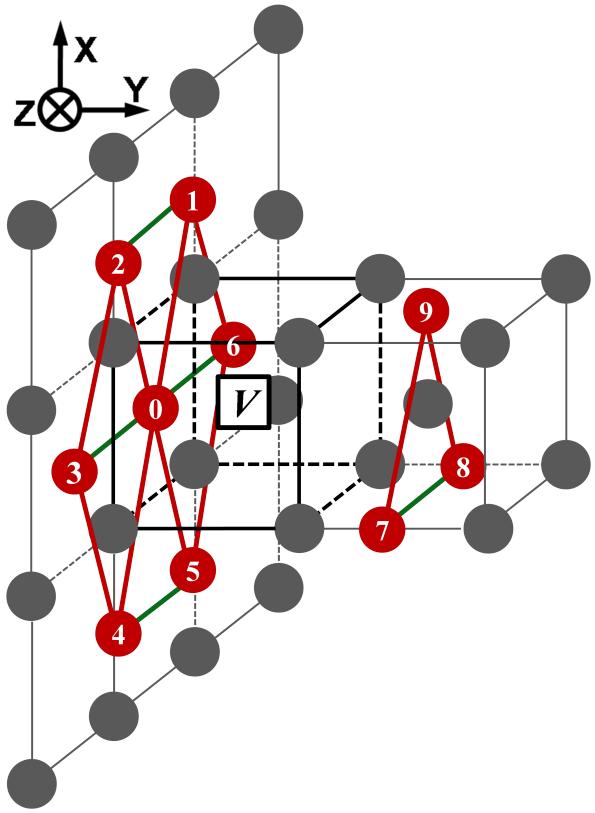



FIGURE 3.13 – Exemple de chemin de formation d'un petit précipité qui présente des interactions entre atomes de carbone (en rouge) similaires à celles rencontrées dans $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$. Pour mettre en avant le rôle de catalyseur de la lacune, les énergies d'ajout qui correspondent à ce chemin cinétique sont données dans le Tableau 3.2, dans deux cas : avec et sans la lacune $V$. Les liaisons C-C $4^{èmes}$ nn sont représentées en vert, et les liaisons C-C $5^{èmes}$ nn sont représentées en rouge. Les autres liaisons (notamment $V-\mathrm{C}$ et les triplets de carbone n'ont pas été représentés pour plus de clarté).

Dans le cas sans lacunes, les atomes de C ont des énergies d'ajout faiblement répulsives ou faiblement attractives jusqu'au C numéro 6. Aucun des petits amas de carbone ne présente de stabilité particulière et la probabilité de créer un petit amas $\mathrm{C}_n$ est donc approximativement donnée par la concentration nominale de carbone à la puissance $n$ : les temps de vie de ces amas sont donc *a priori* très faible ce qui empêche la croissance. Autrement dit, la probabilité de créer un germe critique (*e.g.* $\mathrm{C}_7$ d'après le Tableau 3.2) à partir d'une solution solide aléatoire est quasi-nulle, excepté pour de fortes sursaturations de carbone.

La lacune va précisément stabiliser les amas de taille intermédiaire, augmentant ainsi la probabilité d'atteindre un amas de taille critique. À partir de cette taille, les amas de C deviennent stables sans la lacune (il y a suffisamment de triplets créés par atome de C), ce qui permet la croissance du précipité et la formation d'un carbure sans lacunes de fer dans sa structure, comme c'est le cas pour la cémentite-$\alpha$ (*cf.* Fig. 3.5). En effet, la lacune forme des liaisons attractives aux $1^{ers}$ et $6^{èmes}$ nn, et légèrement répulsives aux $5^{èmes}$ nn. Il se trouve, que la position des atomes de C dans la cémentite-$\alpha$ fait apparaître des sites substitutionnels où la lacune peut partager plusieurs liaisons attractives (notamment $6^{èmes}$ nn) avec les

atomes de C. Ainsi, dans la dernière colonne du Tableau 3.2, on voit que les amas intermédiaires de type $VC_n$ ont des énergies d'ajout bien supérieures au cas sans lacunes, excepté pour $n = 4$ et 7, où l'énergie d'ajout est faiblement répulsive. En résumé, la lacune stabilise les petits amas de carbone, jusqu'à une taille où les atomes de carbone parviennent à se stabiliser en créant suffisamment de triplets $\varepsilon^{CCC}$ entre eux. La lacune finira invariablement par s'échapper du précipité (même si elle aussi se trouve en position stable, et que sa fréquence de dissociation est donc relativement faible), laissant derrière elle un précipité stable de $\alpha - Fe_3C$. En ce sens la lacune a donc un rôle de catalyseur qui accélère la précipitation en facilitant l'apparition d'un germe de taille critique.

| $n^o$ du C ajouté | Liaisons créées | $\Delta E_{\|T=1000K}$ Sans $V$ | $\Delta E_{\|T=1000K}$ Avec $V$ |
|---|---|---|---|
| 0 | $\varepsilon_1^{VC}$ | - | +0.41 |
| 1 | $\varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_6^{VC}$ | -0.05 | +0.13 |
| 2 | $\varepsilon_4^{CC} + \varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_6^{VC} + \varepsilon^{CCC}$ | +0.03 | +0.21 |
| 3 | $\varepsilon_4^{CC} + \varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_5^{VC} + \varepsilon^{CCC}$ | +0.03 | -0.05 |
| 4 | $2\varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_6^{VC} + \varepsilon^{CCC}$ | 0.00 | +0.18 |
| 5 | $\varepsilon_4^{CC} + \varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_6^{VC} + \varepsilon^{CCC}$ | +0.03 | +0.21 |
| 6 | $\varepsilon_4^{CC} + 2\varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_5^{VC} + 2\varepsilon^{CCC}$ | +0.08 | 0.00 |
| 7 | $\varepsilon_6^{VC} + 3\varepsilon^{CCC}$ | +0.30 | +0.48 |
| 8 | $\varepsilon_4^{CC} + \varepsilon_6^{VC} + 4\varepsilon^{CCC}$ | +0.38 | +0.56 |
| 9 | $2\varepsilon_5^{CC} + \varepsilon_5^{VC} + 6\varepsilon^{CCC}$ | +0.50 | +0.42 |

TABLE 3.2 – Décompte des liaisons créées lors de l'ajout d'un atome de C, et énergies correspondantes à $T$ = 1000 K, pour le chemin de précipitation représenté Fig. 3.13. Deux cas sont traités : celui où une lacune interagit avec les atomes de carbone, et celui où aucune lacune n'intervient.

La Fig. 3.14 montre plusieurs instants de la croissance d'un petit précipité de $\alpha - Fe_3C$, où le rôle de catalyseur de précipitation que joue la lacune est mis en avant. Ces clichés sont issus d'une simulation AKMC semblable à celle décrite sur la Fig. 3.11. Sur la Fig. 3.14a), un petit amas de type $VC_3$ apparaît. Les atomes de C, grâce à leur liaison avec la lacune, ont une faible probabilité de se dissocier de cet amas, ce qui permet de les garder tous les trois dans une zone spatiale restreinte, ce jusqu'à ce que d'autres atomes de carbone arrivent (Fig. 3.14b). A ce stade ils commencent à former des triplets $\varepsilon^{CCC}$ qui stabilisent l'amas. Une autre lacune s'ajoute au précipité (Fig. 3.14c), $1^{ère}$ nn d'un atome de carbone, et ces lacunes stabilisent chacun des atomes de carbone de part et d'autre d'un plan de 4 C. Pour la partie supérieure de l'amas un plan se forme au-dessus des deux atomes stabilisés (Fig. 3.14d et e), et ce plan reste stable même après le départ de la lacune (Fig. 3.14f). Sur les Figs. 3.14g et h), les deux plans entourant la lacune initiale commencent à croître, et d'autres atomes profitent de ces plans de 4 atomes pour s'ajouter au système, car ils sont stabilisés par plusieurs triplets de type $\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}$ et $\varepsilon_{4.10.10}^{CCC}$. Les clichés suivants (Figs. 3.14i, j, k et l) montrent la croissance ultérieure du précipité selon le même mécanisme.

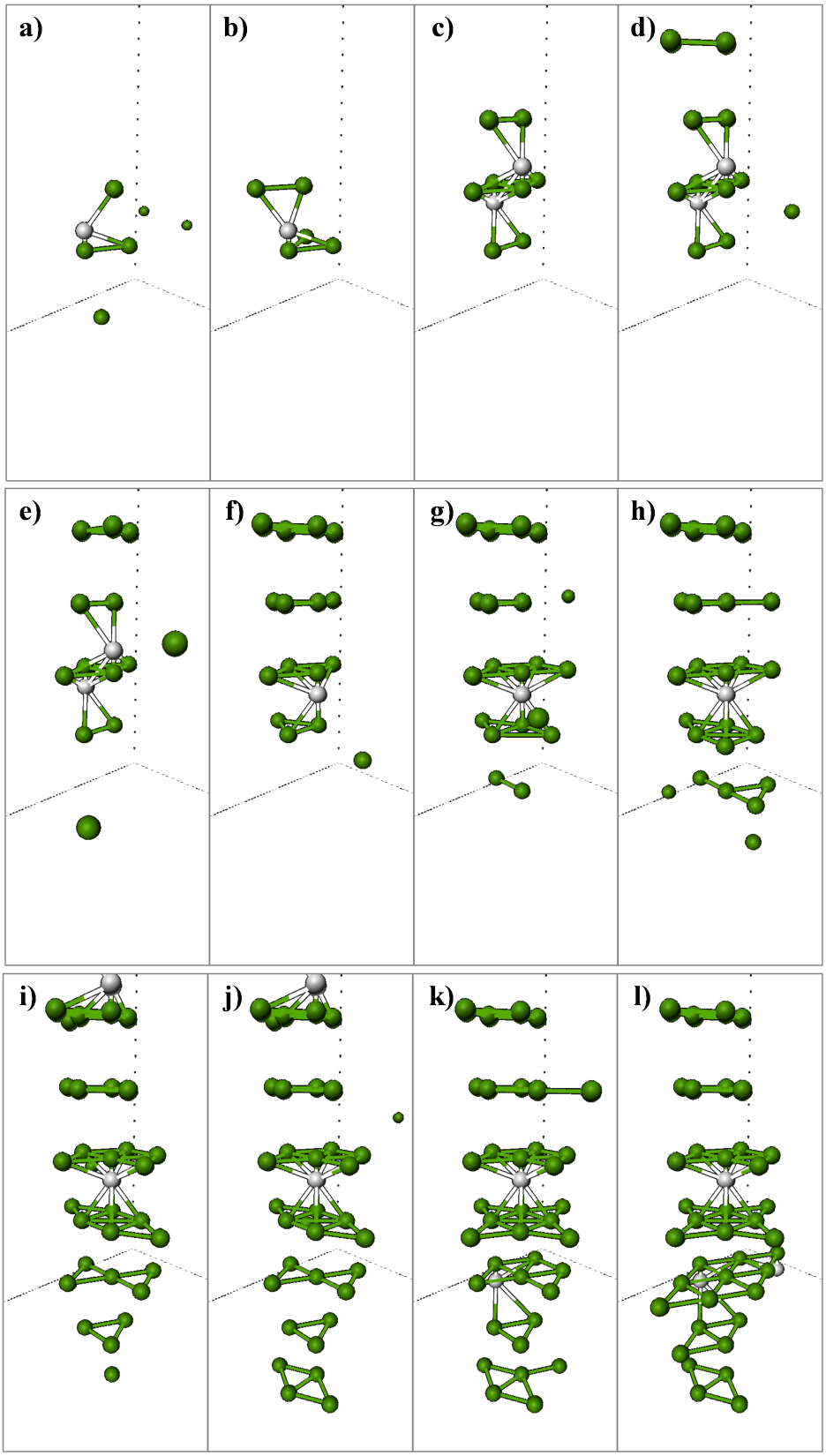



FIGURE 3.14 – Clichés issus d'une simulation AKMC des premiers instants de la précipitation de la $\alpha-Fe_3C$ depuis la solution solide. Les atomes de C sont en vert et les lacunes en blanc.

La forme allongée ainsi obtenue est a priori un artifice du modèle d'interaction. En effet, nous avons assigné la même valeur à chaque interaction de triplet $\varepsilon_{455}^{CCC}$, $\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}$ et $\varepsilon_{4.10.10}^{CCC}$. Or, trois atomes de C formant un triplet de type $\varepsilon_{455}^{CCC}$ présentent deux liaisons de paire répulsives $\varepsilon_{5}^{CC}$ et une liaison de paire répulsive $\varepsilon_{4}^{CC}$. Pour les deux autres types de triplets, les configurations correspondantes ne présentent qu'une seule interaction répulsive $\varepsilon_{4}^{CC}$ ou $\varepsilon_{5}^{CC}$, car les interactions de paire de notre Hamiltonien ne vont pas au-delà des $8^{èmes}$ nn. Trois atomes formant un triplet $\varepsilon_{455}^{CCC}$ ($\perp y$ sur la Fig. 3.5) sont donc moins stables que trois atomes formant un triplet $\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}$ ou $\varepsilon_{4.10.10}^{CCC}$. Cette différence est cependant compatible avec les énergies de liaisons de paires entre atomes de carbone qui, d'après les calculs DFT [95], deviennent légèrement attractives au-delà des $9^{èmes}$ nn (*cf.* Tableau 3.1). Cependant, l'existence ou non d'une direction de croissance privilégiée du précipité ne modifie pas le rôle de catalyseur de précipitation attribué aux lacunes.

### 3.2.3 Discussion

Dans les paragraphes précédents nous avons supposé que la cémentite et la cémentite-$\alpha$ avaient la même énergie, et avons ajouté des interactions à trois corps ($\varepsilon_{455}^{CCC}$, $\varepsilon_{5.9.10}^{CCC}$ et $\varepsilon_{4.10.10}^{CCC}$) pour que la limite de solubilité du carbone dans la solution solide en équilibre avec $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ corresponde aux diagramme de phase Fe-C expérimental. Ces choix, arbitraires, ont permis de montrer que les lacunes pouvaient accélérer les cinétiques de précipitation en stabilisant les petites tailles d'amas, augmentant ainsi la probabilité de former un germe critique. Cette conclusion qualitative sera *a priori* maintenue en adoptant une modélisation plus précise du système, mais nous avons vu que le choix des triplets et de leur valeur introduisaient des biais, notamment la croissance privilégiée du précipité selon une direction particulière.

Le choix justifié des $n$-uplets (et de leur amplitude) qui permettent de reproduire l'énergie de la $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ est primordial pour obtenir une modélisation quantitative des premiers instants de précipitation de la cémentite depuis la ferrite. Dans l'Hamiltonien que nous avons développé pour ce système (*cf.* Sec. 1.3.1), nous nous sommes contentés d'un modèle d'interaction de paires, car la probabilité de créer des amas de carbone est très faible dans la solution solide, et n'affecte donc pas le potentiel chimique des atomes de carbone. Lorsque l'on s'intéresse à la précipitation des carbures, il faut pouvoir estimer précisément la probabilité de formation de ces amas. Dans cette optique, Chu-Chun Fu a calculé *ab initio* l'énergie de liaison d'amas $\mathrm{C}_n$ de diverses configurations [95]. Ces données pourraient permettre à l'avenir d'ajuster un modèle d'interaction plus réaliste pour le système Fe-C. Cependant, d'après ces premiers résultats DFT, la construction d'un tel Hamiltonien sur réseau est loin d'être directe, car l'ajustement des interactions de triplets et de quadruplets ne permet pas de reproduire quantitativement l'énergie de liaison DFT d'amas plus gros. Cela signifie qu'il faudrait certainement ajouter au modèle des interactions à $n$-corps, avec $n \geq 5$, et la vérification de la capacité prédictive de l'Hamiltonien devient alors plus délicate car la DFT se heurte à des temps de calcul prohibitifs pour des amas de plus d'une dizaine d'atomes de carbone. D'après les calculs DFT de Caroline Barouh [17], la structure $\alpha - \mathrm{Fe_3C}$ de la Fig. 3.5 a d'ailleurs une énergie de liaison par atome de carbone négative ($E^{bt}\left(\mathrm{C}\epsilon\alpha\mathrm{Fe_3C}\right) = -1.20$ eV) lorsqu'elle est contrainte à être cohérente avec la matrice BCC du fer (calcul à volume constant), ce qui signifie que les atomes de carbones sont plus stables en solution solide dans le fer que lorsqu'ils forment cette structure. Pour un calcul à pression constante, cette structure montre une expansion volumique relative de 17%, et l'énergie par atome de C obtenue est alors légèrement supérieure à celle de la cémentite ($\Delta E\left(\mathrm{Fe_3C}\right) = -0.13$ eV). À ce stade de la réflexion, nous envisageons trois scénarios conduisant à la précipitation de la cémentite :

– Le premier scénario est celui autour duquel nous avons travaillé dans cette section, à savoir que

la précipitation d'un carbure s'effectue en deux étapes successives. Tout d'abord un carbure métastable cohérent avec la matrice précipite ($\alpha - Fe_3C$), puis devient incohérent avec la ferrite ($Fe_3C$) lorsqu'il atteint une taille suffisante. Dans ce cas, les lacunes facilitent l'agglomération des atomes de carbone pour former un germe critique de $\alpha - Fe_3C$, puis sont absorbées lors de la relaxation élastique de $\alpha - Fe_3C$ vers $Fe_3C$ ;

– Le second scénario découle des calculs DFT que nous venons d'exposer, et qui semblent invalider le premier scénario. Ces calculs suggèrent que les processus de précipitation et de perte de cohérence évoqués plus haut ne sont pas successifs mais plutôt simultanés : la perte de cohérence commencerait dès l'apparition d'un précipité de $\alpha - Fe_3C$ de taille suffisante, qui grossirait, et à partir d'une certaine taille relaxerait vers la véritable cémentite. Ainsi, les lacunes en surface des précipités de cémentite-$\alpha$ seraient absorbées pour permettre cette perte de cohérence. Ce mécanisme de précipitation fait donc intervenir deux tailles critiques d'amas, une première pour la perte de cohérence de $\alpha - Fe_3C$ avec la ferrite, et une seconde pour la relaxation de $\alpha - Fe_3C$ vers $Fe_3C$ ;
– Le troisième scénario est évoqué dans de nombreuses publications (*e.g.* [61, 244]). L'idée est que le carbone précipite tout d'abord sous la forme d'un carbure métastable $Fe_{3+p}C$ ($p \neq 0$) qui, par rapport à la cémentite, est favorisé d'un point de vue cinétique. L'écart à la stœchiométrie de la cémentite ($p$), peut potentiellement être dû à la présence d'une structure ordonnée de lacunes dans ce carbure. Dans un second temps, des flux d'atomes de fer et/ou de carbone permettent au précipité de changer de stœchiométrie et donc d'évoluer vers la cémentite. Ce scénario requiert donc la diffusion à longue distance des atomes pour pouvoir passer du carbure métastable à la cémentite, ce qui n'est pas le cas des deux premiers scénarios où cette transformation se résume à une réorganisation locale des atomes.

Dans cette section nous avons illustré le scénario 1, et nous nous sommes concentrés sur la structure $\alpha - Fe_3C$ de la Fig. 3.5, mais d'autres variantes existent et pourraient être plus stables. La Fig. 3.15 en présente deux. La différence entre ces structures est simplement liée au positionnement relatif des atomes de C pour deux plans $\perp y$ successifs. À l'intérieur de ces plans, les atomes de carbone forment toujours des hexagones déformés.

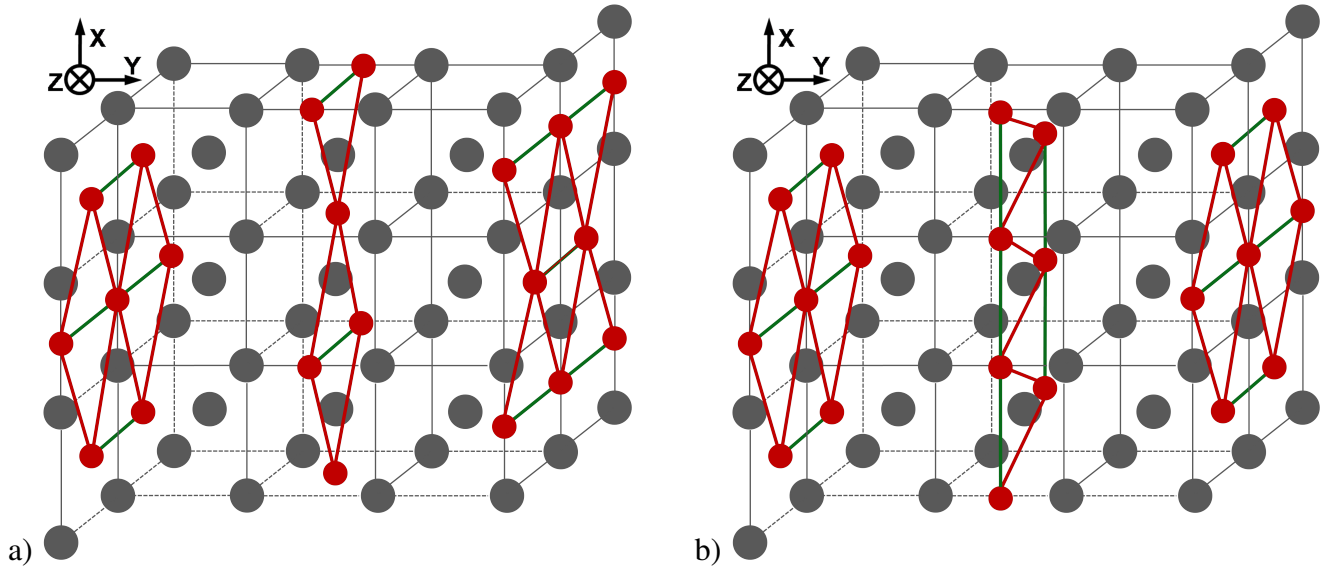



FIGURE 3.15 – Différentes variantes de la structure $\alpha - Fe_3C$ de la Fig. 3.5.

Revenons à l'objectif de cette section : est-il possible de faire précipiter la cémentite depuis la ferrite à température fixée ? Précisons que nous parlons de précipitation en volume et non de précipitation sur les défauts de microstructure tels que les joints de grain ou les dislocations. L'étude présentée ci-dessus met en avant le rôle prédominant des lacunes qui agissent comme catalyseur de la précipitation des atomes de carbone. L'irradiation pourrait donc, en maintenant une sursaturation de lacunes dans le matériau, fournir une voie de synthèse intéressante pour obtenir de nouvelles microstructures ferrite/cémentite. Des sursaturations de lacunes à température fixée peuvent également être produites par broyage ou par déformation plastique sévère, mais dans ces deux cas, l'effet des lacunes sera certainement masqué par l'activité plastique du matériau.

Au chapitre 1, nous avons montré que les lacunes stabilisent les solutés dans la solution solide en créant des amas lacunes-solutés. Déjà à l'équilibre thermique, les lacunes du matériau augmentent la limite de solubilité de l'oxygène dans la ferrite, par rapport à la limite de solubilité calculée pour un matériau virtuel sans lacunes. Ainsi, si une sursaturation de lacunes est imposée au système afin de maîtriser sa microstructure, cette sursaturation devrait également augmenter les limites de solubilité des solutés dans la matrice. Pour estimer l'amplitude de ce phénomène, il faut donc calculer des diagrammes de phase dynamiques, *i.e.* dépendant de la sursaturation stationnaire de lacunes dans le matériau.

## 3.3 Calcul de diagrammes d'équilibre de phases dynamiques sous irradiation

### 3.3.1 Couple de diffusion $\alpha$-Fe/$\alpha$-Fe$_3$C sous irradiation

Lors de la simulation MC de l'évolution d'un couple de diffusion, *i.e.* un système initialement composé de deux phases accolées, les atomes d'une phase diffusent dans l'autre phase, et vice versa, jusqu'à atteindre les limites de solubilité. Ainsi, la simulation du recuit d'un couple de diffusion permet de mesurer des limites de solubilité dans un ensemble canonique [3]. Le calcul de diagrammes de phase peut également être obtenu par simulation MC dans l'ensemble semi-grand-canonique, mais cette méthode est difficile à mettre en œuvre en pratique pour de faibles limites de solubilité : avec un algorithme de ce type, nous n'avons pas réussi à obtenir les limites de solubilité correspondant à l'équilibre $\alpha$-Fe/$\alpha$-Fe$_3$C avec une précision suffisante.

Dans cette section, nous ne traiterons que le cas des systèmes Fe-$V$-C. Pour étudier l'effet d'une sursaturation de lacunes sur les limites de solubilité du carbone dans la ferrite, nous avons réalisé des simulations AKMC de recuit d'un couple de diffusion $\alpha$-Fe/$\alpha$-Fe$_3$C sous irradiation. Nous avons utilisé un algorithme Metropolis (*cf.* § 1.2.1.1). La thermodynamique du système est déterminée par notre Hamiltonien développé pour le système Fe-$V$-C (*cf.* Sec. 1.3.1), tandis que les barrières de migration (qui décident de la probabilité de réalisation d'un évènement) sont calculées avec un modèle de type KRA (*cf.* Fig. 2.11). L'état initial du système est une tranche de $\alpha$-Fe$_3$C, infinie dans les directions $x$ et $z$ grâce aux conditions aux limites périodiques, et d'épaisseur 20 paramètres de maille de fer-$\alpha$. Cette tranche est entourée, de part et d'autre, de ferrite (totalisant une épaisseur de 104 paramètres de maille). L'irradiation est simplement simulée par la création aléatoire de lacunes dans la ferrite, avec une probabilité de $10^{-5}$

3. Ceci est vrai si l'on est sûr que la boîte de simulation est suffisamment grande pour que la présence de l'interface n'affecte pas les limites de solubilité. Pour le cas étudié dans cette section, nous avons effectué cette vérification en testant différentes tailles et formes de boîtes de simulation.

par pas AKMC. L'effet des auto-interstiels est ici encore négligé. L'interface solution solide/cémentite-$\alpha$, sert de puits parfait de lacune [4], puisque dans la réalité, cette interface devrait être incohérente. Par diffusion des lacunes dans la matrice, il s'établit un profil stationnaire de concentration de lacunes, représenté par des triangles noirs dans la Fig. 3.16. La concentration stationnaire de lacunes obtenue loin des puits est $[V]_{|statio} \simeq 5.10^{-4}$, indépendamment de la température [5]. En effet, à chaque simulation MC, les fréquences de sauts de tous les atomes sont normalisées de sorte que l'intervalle de temps physique correspondant à un pas MC vaille l'inverse de la fréquence de saut d'une lacune isolée ($\Gamma_V$), et qu'il dépende donc de la température (car $\Gamma_V \propto \exp\left(-E_m\left(V\right)/k_B T\right)$). La probabilité de création de lacunes étant fixée par pas AKMC, cette procédure de normalisation la rend dépendante de la température. Ainsi, c'est le rapport $a/\Gamma_V$ que l'on impose ($a$ étant le taux de création de lacunes par unité de temps), et qui est identique dans chaque simulation. Pour la géométrie des puits considérée dans cette simulation, on peut montrer que la concentration stationnaire de lacunes est proportionnelle à $a/\Gamma_V$ (*cf.* § 3.4), ce qui explique qu'on ait la même sursaturation quelque soit la température. On mesure alors le profil de concentration de C par plan, ces plans étant perpendiculaires aux interfaces ferrite/$\alpha$-$Fe_3C$ (soit $\perp y$).

Les simulations AKMC sont effectuées d'abord sans lacunes ($a = 0$), puis avec un taux de production de lacunes non-nul. Les profils de concentration de C correspondants sont représentés sur la Fig. 3.16.

Ces simulations doivent être réalisées à relativement basse température pour observer un effet intéressant des lacunes sur les limites de solubilité. Ceci rend ces simulations difficiles car le taux d'acceptation des évènements est faible, et nous avons donc réalisé environ $2.10^5$ pas MC par site de fer. L'étude pourrait être menée pour l'azote ou l'oxygène, qui ont une énergie de liaison plus forte avec les lacunes, et l'effet de ces dernières sur les limites de solubilité des solutés serait donc visible à plus haute température. Seulement, de fortes énergies de liaison $V$-$X$ entraînent elle aussi des problèmes de piégeage cinétique de la simulation MC. De plus, nous ne disposons pas d'une représentation d'un oxyde ou d'un nitrure de fer qui reproduise de manière effective la limite de solubilité dans la ferrite pour ces solutés. La difficulté inhérente à la réalisation de ces simulations est visible dans les fluctuations du profil de concentration de C, même en l'absence de lacunes (symboles creux de la Fig. 3.16).

Malgré ces difficultés, la Fig. 3.16 montre que sous irradiation, la présence des lacunes augmente la concentration de carbone en solution solide d'environ un ordre de grandeur à T = 700 K (bleu), d'un facteur de l'ordre de 2-3 à T = 800 K (vert), et que les lacunes n'ont plus aucun effet sur les limites de solubilité à T = 1000 K (orange).

4. Cela signifie que toute lacune qui atteint l'interface ferrite/cémentite-$\alpha$ est immédiatement remplacée par un atome de fer.

5. Précisons que pour une probabilité de création de lacunes plus importante, on observe la précipitation d'une cavité dans la ferrite, décorée en surface par des atomes de C. Ce phénomène ne s'est pas produit dans la simulation présentée dans cette section.

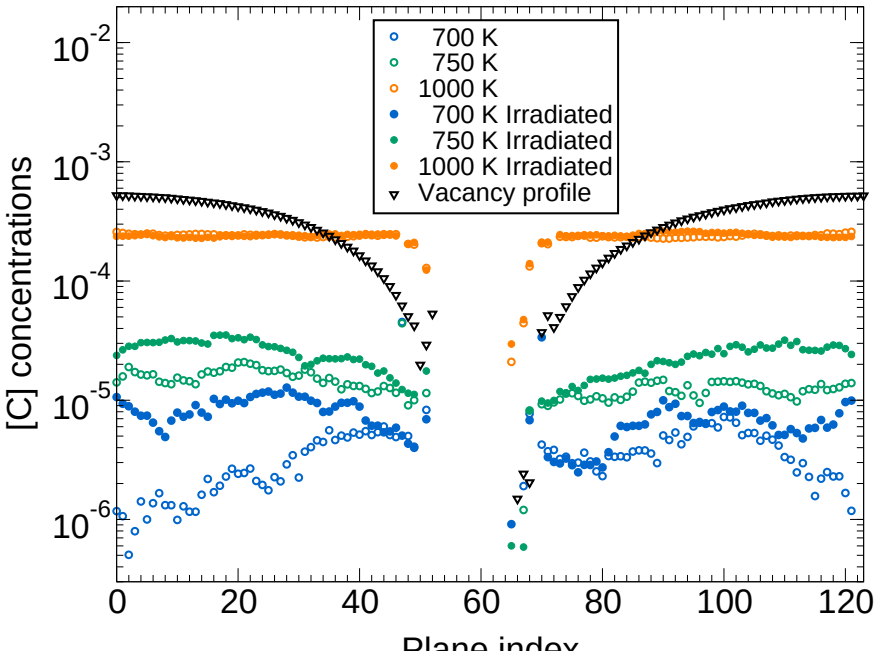



FIGURE 3.16 – Profils de concentration de C obtenus lors du recuit d'un couple de diffusion $\alpha$-Fe/$\alpha$-$Fe_3C$ (couleurs). La phase cémentite est initialement localisée entre les plans 50 et 70. Les symboles creux correspondent aux profils d'équilibre (pas de lacunes dans le système), et les symboles pleins correspondent au cas où la solution solide est irradiée (*i.e.* des lacunes sont créées dans la matrice de fer avec une probabilité donnée). Le profil stationnaire de concentration de lacunes est représenté par les triangles noirs.

Cela signifie que sous irradiation, les interactions thermodynamiques entre lacunes et solutés engendrent une dissolution partielle des précipités : la concentration stationnaire de lacune stabilise les solutés en solution solide, ce qui implique que, par rapport à l'état d'équilibre (hors irradiation), des solutés provenant de la phase précipitée vont rejoindre la matrice pour former des amas avec ces lacunes. Ce mécanisme est particulièrement mis en avant pour les systèmes Fe-$V$-$X$, avec $X$ un soluté interstitiel, d'une part parce que les limites de solubilité d'équilibre sont faibles et seront donc significativement impactées pour des concentrations de lacunes raisonnables ($[V]_{|statio} \leq 10^{-4}$), d'autre part parce que les interactions entre une lacune et un soluté interstitiel sont beaucoup plus fortes que les interactions avec les solutés substitutionnels, ce qui amplifie l'effet d'une sursaturation donnée de lacunes. Ce nouveau mécanisme de dissolution des précipités par stabilisation de la solution solide est une alternative à celui des chocs balistiques, couramment évoqué pour expliquer la dissolution des précipités d'une deuxième phase sous irradiation, qui explique que les atomes n'ont pas le temps de diffuser et de reformer les précipités entre deux chocs successifs. La prépondérance d'un mécanisme ou l'autre pour expliquer la dissolution d'un précipité sous irradiation est *a priori* fonction de la température :

- à basse température, les atomes diffusent très lentement et la dissolution des précipités sous irradiation sera principalement due aux effets des chocs balistiques ;
- à haute température, les atomes diffusent rapidement et les chocs balistiques ne permettent plus de dissoudre un précipité. Les solutés n'ont pas non plus intérêt à former des amas avec les lacunes car dans l'énergie libre de la solution solide, le terme lié à l'entropie de configuration prédomine sur l'abaissement de l'énergie interne par création de ces amas ;

– c'est aux températures intermédiaires que le nouveau mécanisme de dissolution de précipités sous irradiation que nous avons mis en avant dans cette section sera prédominant. En effet, la température doit être suffisamment haute pour que les atomes puissent diffuser et explorer la solution solide, mais suffisamment basse pour que la probabilité de créer des amas lacunes-solutés soit importante.

Ce nouveau mécanisme de dissolution pourrait potentiellement expliquer certains résultats expérimentaux concernant la stabilité sous irradiation des nano-précipités dans les aciers renforcés par dispersion d'oxydes (ODS), nano-précipités qui confèrent à l'acier ses propriétés particulières. La littérature expérimentale n'arrive pas à un consensus sur ce sujet car [184] : la composition et la microstructure des aciers ODS varie d'un groupe de recherche à l'autre ; les nano-précipités sont petits et difficiles à caractériser ; leur stabilité sous irradiation dépend *a priori* de la température, du type d'irradiation, de la dose, et potentiellement d'effets collectifs entre plusieurs nano-précipités. Plusieurs auteurs ne trouvent pas de différences notables entre les populations de nano-précipités des matériaux irradiés et non-irradiés [242, 166, 167]. D'autres auteurs observent une dissolution de certains nano-précipités sous irradiation, qui deviennent alors entourés d'une "couronne" de tout petits précipités (*e.g.* [224]). Ces auteurs ont réalisé plusieurs types d'irradiations (neutrons, ions Hélium et électrons), à différentes doses et températures, ce qui leur permet de déduire par des arguments qualitatifs la nature du mécanisme de dissolution [224]. Ils expliquent ainsi que les effets balistiques seuls ne sont pas suffisant, et montrent que la présence des défauts ponctuels (paires de Frenkel) est en grande partie responsable de la dissolution. Cependant, ils ne proposent pas de mécanisme explicite d'interaction entre les défauts ponctuels et les nano-précipités qui provoquerait la dissolution de ces derniers. Dès lors, on peut tout à fait imaginer qu'une partie des constituants des nano-précipités diffusent dans la solution solide où ils sont stabilisés par les lacunes en sursaturation, comme nous l'avons expliqué dans cette section. Il semble donc souhaitable de réaliser prochainement une étude quantitative de ce mécanisme de dissolution des nano-précipités dans les aciers ODS.

Parce que les simulations AKMC sont longues et difficiles à réaliser, qu'elles présentent d'importantes fluctuations statistiques et qu'elles nécessitent de modéliser une phase ordonnée qui impose la limite de solubilité d'équilibre, nous avons également eu recours aux LTE pour calculer l'effet d'une sursaturation de lacunes sur les limites de solubilité.

### 3.3.2 Limites de solubilité pour un équilibre contraint

Pour un système Fe-$V$-$X$, les LTE fournissent deux équations qui relient entre elles les 4 variables suivantes (Eq. 1.31) : les concentrations totales de lacunes et de solutés en solution solide, respectivement $[V]$ et $[X]$, et les potentiels chimiques de lacunes et de solutés, respectivement $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$. Lors du calcul des limites de solubilité, une nouvelle relation a été introduite, provenant de l'égalité des grands potentiels des deux phases (Eq. 1.36). Ainsi, le système de deux équations à résoudre est le suivant :

$$\begin{aligned} \frac{q}{p}\left(\frac{\mathcal{F}^f(X)-\mu_X}{k_BT}\right) &= \sum_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt}+n_i\mu_{VFe}+m_i\mu_X}{k_BT}\right) \\ [V] &= \sum_i n_i g_i \exp\left(\frac{E_i^{bt}+n_i\mu_{VFe}+m_i\mu_X}{k_BT}\right). \end{aligned} \tag{3.4}$$

Il y a trois inconnues dans ce système : $[V]$, $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$. Dans le chapitre 1, nous avons toujours raisonné à $\mu_{VFe}$ fixé à sa valeur d'équilibre, et la résolution du système 3.4 permettait d'obtenir les deux autres variables. Ici, l'irradiation sera grossièrement assimilée à une contrainte extérieure qui impose la concentration totale de lacunes $[V]$. On en déduit alors les potentiels chimiques $\mu_{VFe}$ et $\mu_X$, et donc la concentration totale de solutés dans la solution solide (Eq. 1.31). La Fig. 3.17 montre les limites de solubilités en fonction de la concentration totale de lacunes, normalisées par la limite de solubilité à l'équilibre $[X]_{|sol}(T)$. Pour les trois systèmes, les courbes présentent une allure similaire. L'amplitude de l'augmentation des limites de solubilités, ainsi que les concentrations de lacunes pour lesquelles ce phénomène apparaît à température donnée varient d'un système à l'autre (fonction de $E^{bt}(VX)$ et $[X]_{|sol}(T)$), mais toutes les courbes présentent la même allure qualitative. Ces calculs thermodynamiques confirment que sous irradiation, les lacunes entraînent la dissolution de précipités en stabilisant les solutés dans la solution solide sous forme d'amas $V_nX_m$.

Quelque soit la température et le système, ces courbes deviennent linéaires à partir d'une certaine sursaturation de lacune, et la pente de cette droite est proche de 1, ce qui signifie que la concentration totale de solutés croît linéairement avec la concentration de lacunes, et le facteur de proportionnalité dépend des limites de solubilité à l'équilibre $[X]_{|sol}(T)$ et du type d'amas formé. En regardant les distributions d'amas associées à ces courbes, on observe que l'augmentation des limites de solubilité est principalement due à la création d'amas dont la stœchiométrie est proportionnelle à $VX_2$, ce qui n'est guère surprenant car nous avions déjà montré au chapitre 1 que ces amas étaient prédominants dans la solution solide à l'équilibre (*cf.* Fig. 1.21).

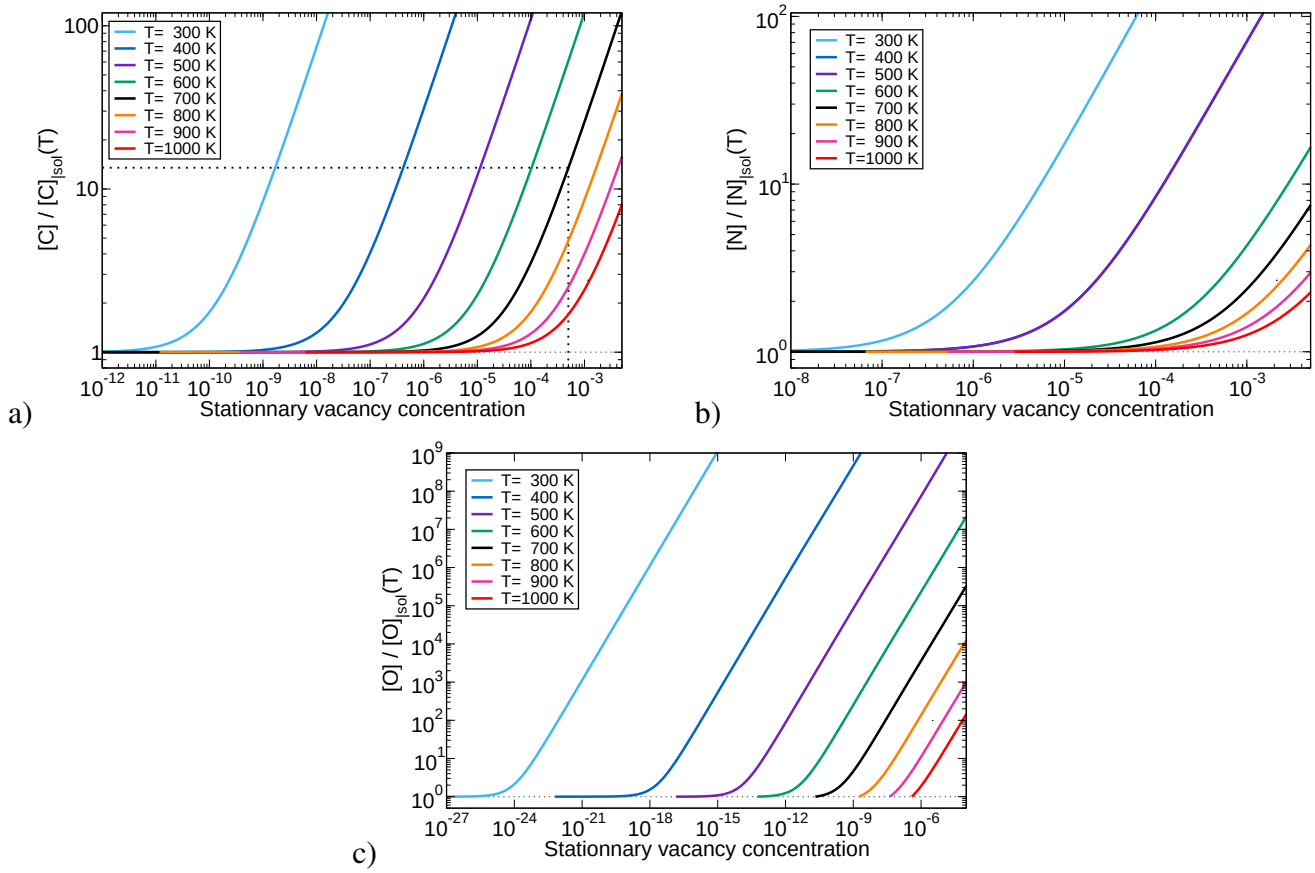



FIGURE 3.17 – Calcul LTE de l'augmentation des limites de solubilité des solutés en solution solide due à une sursaturation stationnaire de lacunes. Les résultats sont normalisés par les limites de solubilité obtenues lorsque les lacunes sont à l'équilibre thermique.

Les résultats annoncés par la Fig. 3.17a) peuvent être comparés à ceux obtenus en simulation AKMC pour le même système (Fig. 3.16). Avec une concentration totale de lacunes $[V] = [V]_{|statio} = 5.10^{-4}$, le LTE prédit une augmentation des limites de solubilité du carbone d'un facteur 13.5, 5.0, 2.5, et 1.7 à T = 700, 800, 900 et 1000 K, respectivement. D'après les simulations AKMC, ce facteur vaut $\sim 10$ à T = 700 K, $\sim$ 2-3 à T = 750 K et $\sim 1$ pour des températures supérieures. L'ordre de grandeur entre les deux méthodes est donc tout à fait comparable, mais les prédictions AKMC sont globalement en deçà de celles issues des LTE. L'hypothèse d'équilibre local est sous-jacente à l'utilisation des LTE, tandis que les simulations AKMC ne s'appuient pas sur cette hypothèse. La validité ou non de cette hypothèse pourrait expliquer les différences numériques observées entre les simulations AKMC et les calculs LTE. Cette hypothèse est discutée en détail à la Sec. 3.4, et un critère de validité est également proposé.

### 3.3.3 Idée d'expérience : mesure de concentrations hors d'équilibre de lacunes

Les sursaturations de lacunes dans un matériau hors d'équilibre sont difficiles à mesurer, alors qu'elles sont d'une importance capitale pour comprendre et caractériser un matériau dans cet état. Il y a eu certaines tentatives en PAS, mais l'interprétation de ces résultats reste difficile et sujette à controverse [2, 174]. Les résultats présentés dans la section précédente suggèrent une nouvelle approche pour mesurer ces concentrations.

Nous avons vu que les limites de solubilité augmentent significativement avec la concentration de lacunes, ce qui implique que le potentiel chimique des solutés est très sensible à la présence des lacunes. Dans ce paragraphe, nous proposons une méthode qui pourrait permettre de mesurer indirectement les concentrations de lacunes sous irradiation, en s'appuyant sur ce phénomène. Le schéma expérimental proposé est présenté sur la Fig. 3.18.

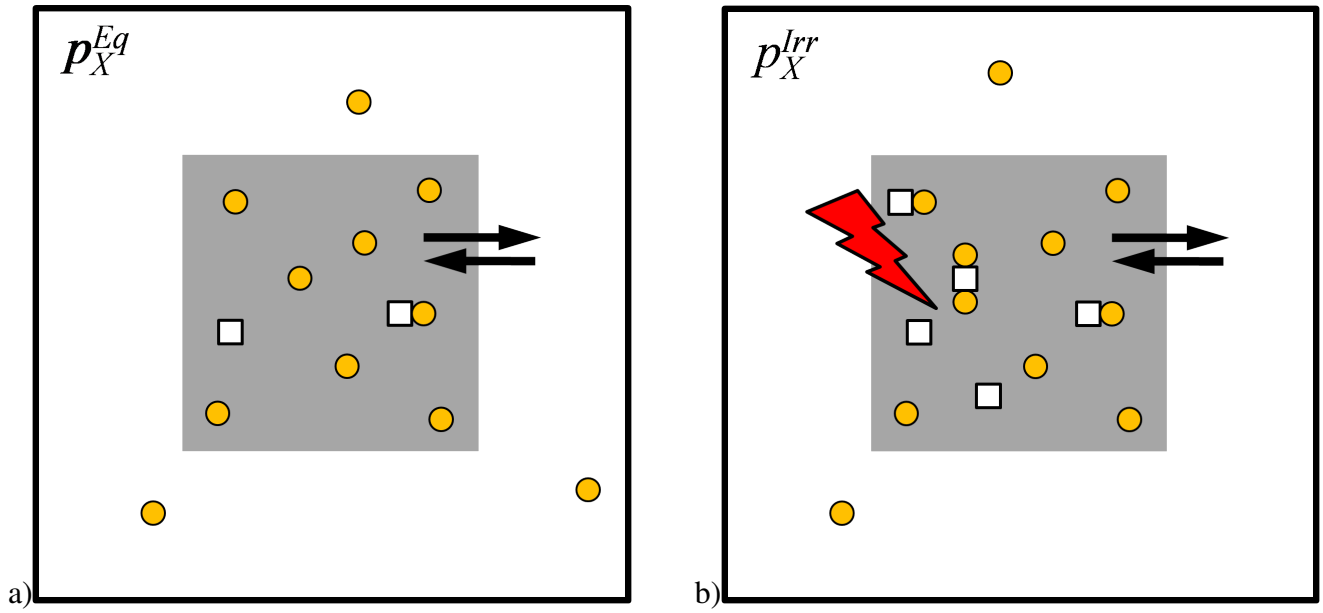



FIGURE 3.18 – Schémas détaillant le montage expérimental de mesure des concentrations de lacunes sous irradiation. L'enceinte sous vide est représentée en traits pleins noirs, l'échantillon solide en gris, les solutés en jaune et les lacunes en blanc. Les flèches noires soulignent le fait qu'il y a équilibre thermodynamique entre le solide et la vapeur. Dans le cas b), le solide est irradié, ce qui créé des lacunes dans le matériau, stabilisant ainsi les solutés en solution solide.

Considérons une enceinte sous vide (trait épais noir) dans laquelle on place un échantillon (surface grise) contenant une concentration $[X]_{|0}$ de solutés (disques jaune) en solution solide dans la matrice, et bien sûr sa concentration d'équilibre de lacunes (carrés blancs). Nous supposons que les solutés du solide sont en équilibre avec leur vapeur, et le potentiel chimique peut donc s'écrire en fonction de la pression partielle $p_X$ de solutés dans la phase vapeur [93] :

$$\mu_X = \mu_{Ref} + k_B T \ln(p_X) . \tag{3.5}$$

Le solide est alors irradié, ce qui créé une sursaturation de lacunes. Les atomes de solutés sont stabilisés dans la solution solide en formant des amas $V_n X_m$, et de cette manière leur potentiel chimique

diminue. Pour conserver l'équilibre entre les solutés du solide et de la vapeur environnante, certains solutés doivent passer de la phase vapeur à la solution solide : ainsi la pression partielle de solutés diminue. En faisant la différence de l'Eq. 3.5 pour le cas initial (exposant "Eq") et le cas irradié (exposant "Irr"), on obtient :

$$\frac{p_X^{Irr}}{p_X^{Eq}} = \exp\left(\frac{\mu_X^{Irr} - \mu_X^{Eq}}{k_B T}\right). \tag{3.6}$$

En supposant que l'on puisse avoir accès à la mesure expérimentale de ce rapport de pressions partielles, nous pouvons le relier à la concentration totale de lacunes en solution solide via le calcul des potentiels chimiques en LTE. Il suffit que la concentration totale de solutés $[X]_{|0}$ et la température soient connues et constantes. La Fig. 3.19 présente ce type de calculs LTE pour $X$ = N, à diverses températures et concentrations de solutés. Dans certains cas, la pression partielle est abaissée de 2-3 ordres de grandeur pour des concentrations de lacunes susceptibles d'être rencontrées sous irradiation [154].

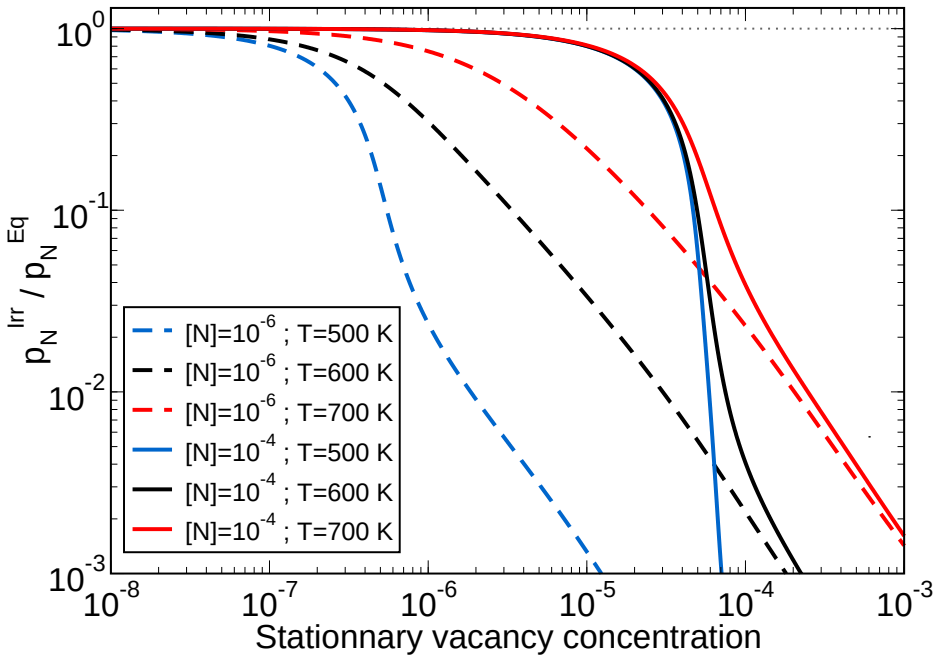



FIGURE 3.19 – Courbes obtenues d'après les calculs LTE et permettant de relier le rapport $p_X^{Irr}/p_X^{Eq}$ mesuré expérimentalement à la concentration totale de lacunes dans la solution solide Fe-N.

Cette méthode repose bien évidemment sur de nombreuses hypothèses, notamment que la température et la concentration totale de solutés soient connues et constantes, que la mise à l'équilibre entre le solide et la vapeur se fasse sur des temps raisonnables, et enfin que la précision de l'appareillage expérimental permette de mesurer les baisses de pression partielle avec une précision suffisante. Les calculs peuvent très probablement être modifiés de manière à prendre en compte des variations temporelles de température et de concentration de solutés. Nous espérons qu'à l'avenir cette méthode pourra être utilisée directement ou servir de source d'inspiration pour mesurer des concentrations de lacunes lors d'un équilibre contraint.

## 3.4 L'hypothèse d'équilibre local : conditions de validité

La validité de tous les calculs analytiques réalisés jusqu'à présent repose sur l'hypothèse d'équilibre local du système : les proportions entre les diverses configurations de chaque amas sont données par la statistique de Boltzmann. Pour un système hors d'équilibre, il y a deux cas à distinguer : soit le système se trouve dans un transitoire, en train d'évoluer vers un état stationnaire, soit cet état stationnaire est déjà atteint. Dans ce dernier cas, le système est maintenu hors d'équilibre par une action extérieure, et on parle alors de système forcé. À chaque instant, la thermodynamique du système créé une force motrice qui le pousse vers l'équilibre et s'oppose exactement à l'effet de la contrainte extérieure. Nous nous bornerons à discuter les systèmes hors d'équilibre pour lesquels le forçage extérieur sera réduit à une production continue de lacunes dans la solution solide. Cette vision schématique très simple des systèmes forcés sert de support à la réflexion dans le but de définir un critère de validité de l'hypothèse d'équilibre local. Elle peut cependant correspondre à une première approche des systèmes sous irradiation, broyage ou déformation plastique sévère, même si dans les deux derniers cas les effets de contrainte et déformation du matériau sont *a priori* prépondérant sur les effets liés à une sursaturation de lacunes.

À notre connaissance, seul Flynn a discuté la validité de cette hypothèse, dans un article de 1964 [92]. Il place cette discussion dans le cadre d'un matériau où les défauts ponctuels interagissent les uns avec les autres et forment des amas. D'après Flynn, l'hypothèse d'équilibre local n'est valable que si les flux de défauts (donc les gradients de concentration de défauts qui les produisent) sont suffisamment faibles pour que la population de défaut ait le temps de se mettre à l'équilibre lors de sa diffusion depuis le volume du matériau vers les puits. Les gradients de concentration de défauts étant plus importants proche des puits, c'est à cet endroit que l'hypothèse est susceptible de ne pas être valable. Partant du principe que tous les amas de défauts ont un temps de vie et un libre parcours moyen qui ne dépend pas de leur environnement, la validité de l'hypothèse d'équilibre local se ramène à la comparaison entre ce libre parcours moyen ($\lambda$) et une distance caractéristique pour laquelle la concentration de ces amas de défauts varie de manière significative ($b$, typiquement choisie comme étant égale au rayon d'un puits de défauts sphérique). Il y a donc équilibre local si $\lambda \ll b$, ce qui revient à dire que les défauts ne voient pas les gradients de concentration résultant de la présence des puits. L'explication donnée dans l'article est brève et peu justifiée. Nous avons donc souhaité reprendre ces arguments afin de les généraliser et/ou de les remplacer, le cas échéant, par d'autres arguments que nous jugeons plus pertinents.

Nous cherchons donc à établir un critère simple permettant de tester la validité de l'hypothèse d'équilibre local. Considérons tout d'abord un métal pur que l'on irradie, créant ainsi des lacunes dans le système. Pour simplifier, les auto-interstitiels seront négligés dans notre analyse. Ces lacunes vont ensuite s'éliminer au niveau des puits de défauts (dislocations, joints de grains et surfaces libres), établissant ainsi un profil de concentration stationnaire. Prenons en exemple le cas où le système est compris entre deux puits plans, localisés respectivement aux abscisses $-\delta_{puits}$ et $+\delta_{puits}$ . La géométrie du système est représentée Fig. 3.20.

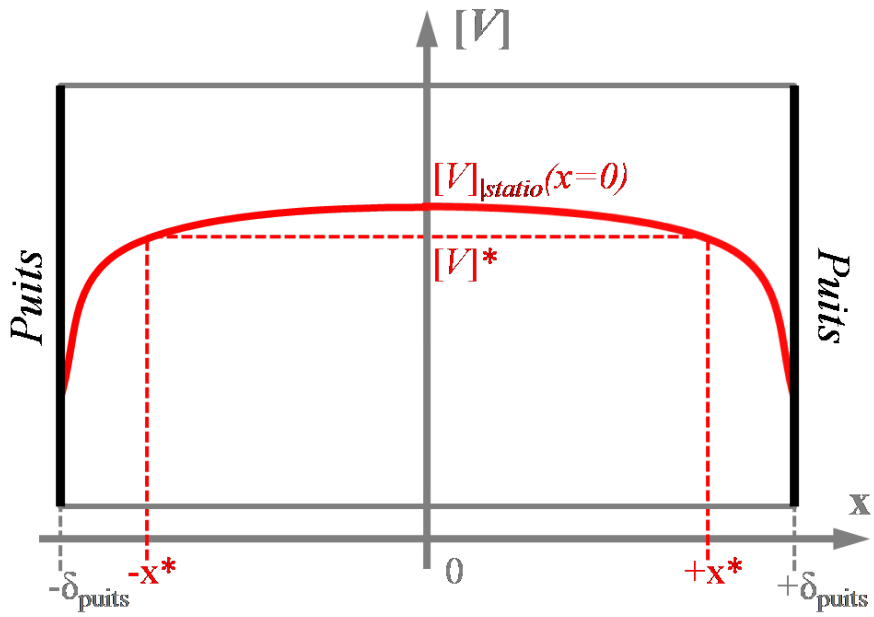



FIGURE 3.20 – Schéma d'un profil de concentration stationnaire de lacunes résultant de la création des lacunes dans le matériau (*e.g.* par irradiation) et de leur élimination aux puits situés en $x = \pm\delta_{puits}$.

Pour obtenir le profil de concentration stationnaire (courbe rouge), il suffit de résoudre une équation de Fick mono-dimensionnelle (selon l'abscisse $x$), en imposant la stationnarité de la concentration de lacunes :

$$\frac{\partial [V]}{\partial t} = D_V \triangle [V] + a = 0, \tag{3.7}$$

où $a$ est le taux de production de lacunes par site et par unité de temps, et $D_V$ est le coefficient de diffusion des lacunes. La résolution de l'Eq. 3.7 donne :

$$[V]_{|statio}(x) = -\frac{a}{2D_V}x^2 + bx + c, \tag{3.8}$$

où $b$ et $c$ sont des constantes à déterminer. La symétrie du système ($[V]_{|statio}(x) = [V]_{|statio}(-x)$) impose $b = 0$. Les puits étant considérés comme parfaits, $[V]_{|statio}(\pm\delta_{puits}) = [V]_{|eq}$, avec $[V]_{|eq}$ la concentration d'équilibre thermique de lacunes. On obtient finalement :

$$[V]_{|statio}(x) = \frac{a\delta_{puits}^2}{2D_V}\left(1 - \left(\frac{x}{\delta_{puits}}\right)^2\right) + [V]_{|eq}. \tag{3.9}$$

La première question à laquelle nous souhaitons répondre est la suivante : l'hypothèse d'équilibre local est-elle valide le long du profil stationnaire de concentration de lacunes ? En d'autres termes, nous voulons savoir si les deux simulations AKMC suivantes donneraient des distributions d'amas $V_n$ identiques :

– la première simulation AKMC est effectuée dans un système homogène, dans l'ensemble canonique, avec la concentration totale de lacunes fixée à $[V]_{|statio}(x = 0)$. Ce système atteint un état

d'équilibre (contraint puisqu'on a imposé la concentration totale de lacunes) et donc vérifie nécessairement l'hypothèse d'équilibre local.

– la seconde simulation AKMC est effectuée dans l'ensemble semi-grand-canonique, et les lacunes sont introduites aléatoirement dans le système, avec une probabilité $a$ (par site et par unité de temps). Elles s'éliminent au niveau des plans $x = -\delta_{puits}$ et $+\delta_{puits}$ de la boîte de simulation et sont alors remplacées par des atomes de la matrice. Ainsi, la concentration stationnaire de lacunes mesurée au centre de la boîte doit correspondre à $[V]_{|statio}(x = 0)$ et les mesures des distributions d'amas sont effectuées exclusivement au centre de la boîte.

Si les deux simulations donnent des distributions d'amas $V_n$ identiques, alors on pourra conclure que l'hypothèse d'équilibre local est vérifiée pour la seconde simulation. La microstructure du système (*i.e.* la densité et la géométrie des puits) impose un temps de vie moyen des lacunes. L'équilibre local n'est pas assuré dès lors que ce temps de vie devient trop faible pour que les lacunes puissent explorer un environnement représentatif de l'ensemble du système avant de disparaître. Un autre exemple, schématisé sur la Fig. 3.21, met ce concept en avant. Considérons une unique lacune qui est créée dans un système bordé par deux puits, et qui contient des solutés (en jaune), supposés immobiles. Pour se mettre à l'équilibre vis-à-vis de ces solutés, la lacune doit, pendant son temps de vie, rencontrer une concentration de solutés représentative du système complet. Le temps de vie $\tau_{vie}$ de la lacune est lié à l'écart entre les deux puits, qui limite son libre parcours moyen $\delta_{moy}$, par son coefficient de diffusion $D_V$ :

$$\delta_{moy} = 2\sqrt{D_V \tau_{vie}}. \tag{3.10}$$

Les disques bleus de la Fig. 3.21 délimitent donc la zone que la lacune explore, en moyenne, entre sa création et son élimination aux puits. Dans la Fig. 3.21a), les puits de lacunes se trouvent sur les bords du système : ainsi, la lacune aura *a priori* le temps d'explorer l'intégralité du système avant d'aller s'éliminer sur les puits. Pour affirmer cela, nous supposons que la lacune peut se mettre à l'équilibre vis-à-vis des solutés qui se trouvent dans son aire d'exploration, d'où le terme d'équilibre local. Dans ce cas, cette zone englobe la quasi-totalité du système : elle est donc nécessairement représentative de ce dernier. Précisons que la lacune n'a pas nécessairement besoin d'être créée au centre des deux puits pour que ce raisonnement s'applique : si la lacune est créée plus proche d'un des puits, elle a 50% de chance que son libre parcours moyen soit plus faible que celui de l'Eq. 3.10 (si elle se dirige vers le puits proche), et 50% de chance qu'il soit plus élevé (si elle se dirige vers le puits éloigné). En moyenne, le volume exploré par la lacune avant son élimination sera bien lié à la distance $\delta_{moy}$ telle qu'elle est définie dans l'Eq. 3.10. Dans la Fig. 3.21b), le système a gardé les même dimensions et la même concentration de soluté, mais la densité de puits a été augmentée, et le libre parcours moyen de la lacune a donc été diminué d'autant. Ainsi, la lacune n'explore plus qu'une petite partie du système, qui peut être représentative du système ou pas en fonction de la concentration locale de solutés, "locale" désignant l'intérieur du volume d'exploration. Enfin, le schéma de la Fig. 3.21c) montre un système identique au système a) au niveau de la densité de puits et de la concentration de soluté mais ayant une géométrie différente (système 4 fois plus large). Cet exemple permet simplement de mettre en avant les inhomogénéités de concentration à l'échelle microscopique. Plus la solution solide est diluée et plus ces inhomogénéités microscopiques de concentration sont marquées, ce qui signifie qu'il existe des zones au sein du matériau où la concentration de solutés est localement plus faible que la concentration nominale, et d'autres zones où, à l'inverse, la concentration locale est supérieure à la concentration nominale. L'amplitude des inhomogénéités microscopiques de concentration est fonction de l'espacement moyen entre deux solutés. Il faut donc comparer cet espacement moyen au libre parcours moyen de la lacune. Le schéma Fig. 3.21c) montre que la lacune

peut, lors de son exploration du système, rencontrer une concentration locale de solutés similaire (lacune 2), inférieure (lacune 3) ou supérieure (lacune 4) à la concentration nominale.

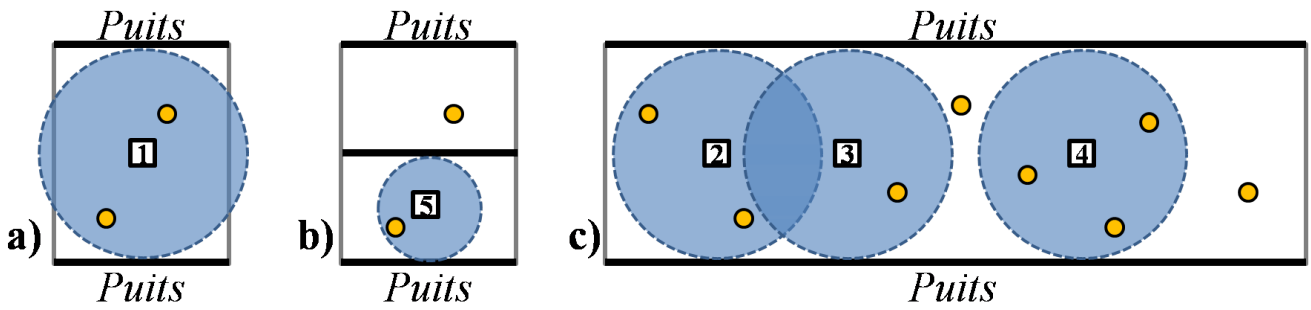



FIGURE 3.21 – Schémas de différentes configurations d'un système bordé par des puits de lacunes (traits épais noirs) et contenant une concentration fixée de solutés $X$ (en jaune). Une lacune créée dans le système, par exemple par irradiation, n'explore que la zone délimitée par le disque bleu avant de s'éliminer.

Ainsi, entre le moment où la lacune est créée et le moment où elle s'élimine sur les puits, elle a le temps de se mettre à l'équilibre vis-à-vis d'une certaine population locale de solutés $X$, dont la concentration s'écrit $[X]_{|loc} = (1+\varepsilon)\,[X]_{|nom}$ ($[X]_{|nom}$ est la concentration nominale de soluté). La valeur $\varepsilon$ dépend du temps de vie de la lacune et de l'espacement moyen entre deux solutés. Par définition, la somme de $\varepsilon$ sur l'ensemble du système s'annule, soit :

$$\langle\varepsilon\rangle_{\mathcal{V}} = \frac{1}{\mathcal{V}} \iiint_{\mathcal{V}} \varepsilon \mathbf{d}\mathcal{V} = 0, \tag{3.11}$$

où $\mathcal{V}$ est le volume total du système. En ne considérant que le cas très simple où les lacunes sont soit isolées (concentration $[V_{mono}]$), soit associées avec les solutés sous forme de paires $VX$, on peut faire un LTE local qui permet d'obtenir un potentiel chimique local $\left(\mu^{loc}\right)$ des lacunes et des solutés, potentiels chimiques qui sont fonction de $\varepsilon$. La concentration locale de soluté est la concentration de soluté contenue dans un volume centré sur l'unique lacune du système et dont la taille caractéristique est $\delta_{moy}$. En posant $\theta_{VX} = g_{VX} \exp\left(E^{bt}(VX)/k_BT\right)$, les équations du LTE s'écrivent (*cf.* Eq. 1.31) :

$$\begin{aligned} [V]_{|loc} &= \left[1+\theta_{VX}\exp\left(\frac{\mu_X^{loc}}{k_BT}\right)\right]\exp\left(\frac{\mu_V^{loc}}{k_BT}\right), \\ (1+\varepsilon)\,[X]_{|nom} &= \left[3+\theta_{VX}\exp\left(\frac{\mu_V^{loc}}{k_BT}\right)\right]\exp\left(\frac{\mu_X^{loc}}{k_BT}\right). \end{aligned} \tag{3.12}$$

On peut alors calculer les distributions d'équilibre locales qui sont fonction des potentiels chimiques locaux, par exemple le rapport $[VX]/[V_{mono}] = \theta_{VX}\exp\left(\mu_X^{loc}/k_BT\right)$. Dans ce cas pourtant très simple, le potentiel chimique $\mu_X^{loc}$ est déjà une fonction compliquée de $\varepsilon$ :

$$\exp\left(\frac{\mu_X^{loc}}{k_BT}\right) = \frac{-\eta+\sqrt{\eta^2+12\theta_{VX}(1+\varepsilon)\,[X]_{|nom}}}{6\theta_{VX}}, \tag{3.13}$$

avec :

$$\eta = 3 + \theta_{VX}\left([V]_{|loc} - (1+\varepsilon)\,[X]_{|nom}\right). \tag{3.14}$$

En faisant un développement limité au premier ordre de l'Eq. 3.13 pour $\varepsilon \ll 1$, on obtient que $\exp\left(\mu_X^{loc}/k_BT\right)$ est une fonction linéaire de $\varepsilon$ :

$$\exp\left(\frac{\mu_X^{loc}}{k_BT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_X^{global}}{k_BT}\right) + \varphi\varepsilon, \tag{3.15}$$

où $\varphi$ est une fonction compliquée de $[V]_{|loc}$, $[X]_{|nom}$ et $\theta_{VX}$. La quantité$\exp\left(\mu_X^{global}/k_BT\right)$ est obtenue à partir de l'Eq. 3.13 en prenant $\varepsilon = 0$ (*i.e.* système idéal parfaitement homogène) ou encore en résolvant l'Eq. 3.12 sur un volume dont la distance caractéristique $\delta_{moy}$ correspond à la taille du système complet.

La moyenne de l'Eq. 3.15 sur l'ensemble du système permet de retrouver le potentiel chimique global du système :

$$\begin{aligned}\left\langle \exp\left(\frac{\mu_X^{loc}}{k_BT}\right)\right\rangle_{\mathcal{V}} &= \frac{1}{\mathcal{V}}\iiint_{\mathcal{V}}\left[\exp\left(\frac{\mu_X^{global}}{k_BT}\right) + \varphi\varepsilon\right]\mathbf{d}\mathcal{V} \\ &= \exp\left(\frac{\mu_X^{global}}{k_BT}\right) + \frac{\varphi}{\mathcal{V}}\iiint_{\mathcal{V}}\varepsilon\mathbf{d}\mathcal{V} \\ &= \exp\left(\frac{\mu_X^{global}}{k_BT}\right).\end{aligned} \tag{3.16}$$

Cela signifie que si $\varepsilon$ [6] est suffisamment faible pour que le développement limité de l'Eq. 3.15 soit valable, les probabilités respectives de chaque configuration [7] du système global ne seront pas affectées par les inhomogénéités locales de composition. En écrivant l'Eq. 3.12, nous avons supposé que le sous-système délimité par la longueur caractéristique $\delta_{moy}$ se trouvait à l'équilibre local. En fait, l'hypothèse d'équilibre local porte mal son nom, car on sera toujours capable de définir un volume de distance caractéristique $\delta_{moy}$ qui soit à l'équilibre, *i.e.* dont les diverses configurations suivent une loi de probabilité de Boltzmann. Derrière cette hypothèse d'équilibre local se cache en réalité la question suivante : ce volume qui est localement à l'équilibre et dont la distance caractéristique est $\delta_{moy}$ est-il ou non représentatif du système dans son ensemble ? En d'autres termes, on cherche à déterminer si les propriétés du système global dépendent de l'organisation locale du système, ou si elles ne dépendent que des caractéristiques du système global. On voit dans l'Eq. 3.16 qu'il suffit que les inhomogénéités locales de composition soient faibles ($\varepsilon \ll 1$) pour que toute propriété qui peut s'écrire sous la forme d'un développement en amas ne soit pas affectée par l'organisation locale du système, ce qui en somme correspond à l'hypothèse d'équilibre local.

6. Rappelons que la grandeur $\varepsilon$ est nécessairement liée à la distance caractéristique $\delta_{moy}$ qui définit le caractère local d'un sous-système.

7. Rappelons également que dans un système dilué, la probabilité d'une configuration est proportionnelle aux facteurs $\exp\left(\mu_V^{loc}/k_BT\right)$ et $\exp\left(\mu_X^{loc}/k_BT\right)$ (*cf.* Eq. 3.12). Ces probabilités sont donc des fonctions des potentiels chimiques locaux.

Revenons à présent au cas général, et définissons une longueur caractéristique des inhomogénéités microscopiques de composition : $\delta_{homo}$. On peut imaginer sa construction de la manière suivante : considérons un volume de taille caractéristique $\delta_0$ et mesurons la concentration de soluté dans ce volume, centré sur différents points du système. Si $\delta_0$ est petit et la concentration de soluté faible, on s'attend à avoir d'importantes variations de ces concentrations locales dans le système. En augmentant petit à petit $\delta_0$, ces écarts diminuent, et les concentrations locales mesurées se rapprochent de la concentration nominale. Quand les écarts à la concentration nominale deviennent inférieures à un certain seuil dans tout le système, on a alors $\delta_{homo} = \delta_0$.

$$\delta_{homo}^{\alpha_i} \propto \sqrt[3]{\frac{\Omega_{at}}{[\alpha_i]_{|nom}}}, \tag{3.17}$$

avec $[\alpha_i]_{|nom}$ la concentration nominale par site de l'espèce $\alpha_i$ et $\Omega_{at}$ est le volume atomique. Notons que la taille caractéristique d'homogénéisation est propre à chaque espèce, car plus une espèce est diluée, plus la longueur d'homogénéisation associée est importante. La validité de cette définition a été testée pour un système 2D de 250000 sites contenant une concentration nominale de solutés égale à 1%. La Fig. 3.22 montre l'écart relatif à la concentration locale ($|\varepsilon|$) mesuré pour trois valeurs du volume local sur lequel les concentrations sont calculées (*i.e.* de la longueur $\delta_0$). Pour que le développement limité au premier ordre de l'Eq. 3.13 soit valable ($|\varepsilon| \ll 1$), il semble donc que le facteur de proportionnalité de l'Eq. 3.17 doive être d'au moins un ordre de grandeur. Des résultats quantitativement similaires ont été obtenus pour différentes répartitions aléatoires initiales, pour différentes concentrations (10%, 1% et 0.1%) et pour différentes tailles de système (de 100000 à 250000 sites).

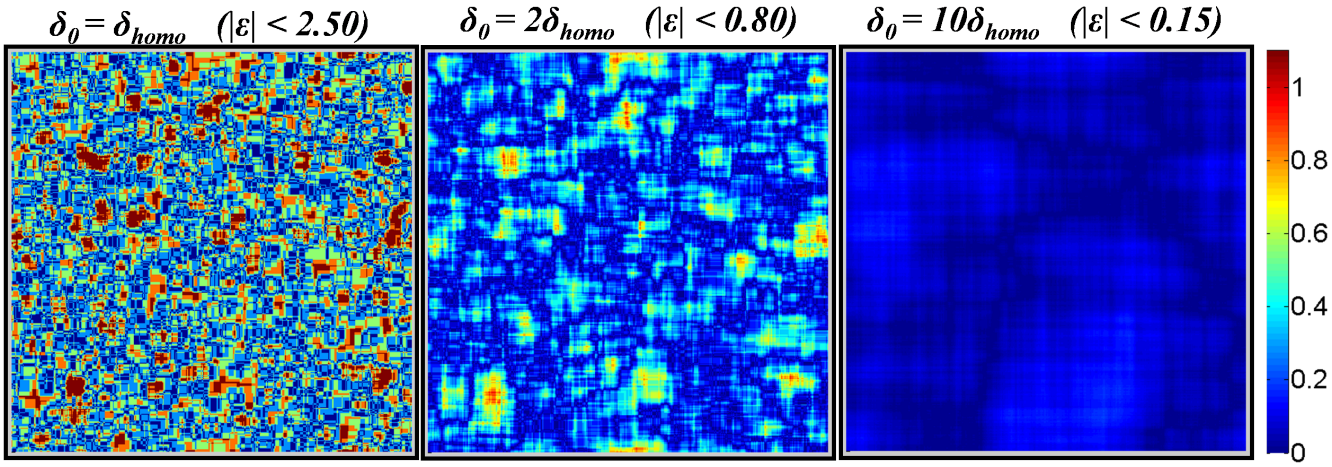



FIGURE 3.22 – A partir d'une répartition aléatoire de solutés (concentration de 1%) sur 250000 sites, l'écart relatif à la concentration nominale ($|\varepsilon|$) est calculé dans un carré de côté $2\delta_0$ centré sur chacun des points du système.

Une autre espèce $\alpha_j$ se met à l'équilibre vis-à-vis d'une population de $\alpha_i$ représentative du système dans sa globalité si elle explore un système de longueur caractéristique $\delta_{homo}^{\alpha_i}$. L'espèce qui diffuse $(\alpha_j)$ réalise cela en un temps caractéristique d'exploration $\tau_{explo}(\alpha_j, \alpha_i)$ :

$$\tau_{explo}\left(\alpha_j,\alpha_i\right)=\frac{\left(\delta_{homo}^{\alpha_i}\right)^2}{4D_{\alpha_j}}\propto\frac{1}{4D_{\alpha_j}}\left(\frac{\Omega_{at}}{\left[\alpha_i\right]_{|nom}}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{3.18}$$

Si l'espèce $\alpha_h$ est non-conservative, *i.e.* si elle est créée dans le système et peut s'éliminer, alors un temps de vie lui est associé, et il se peut qu'elle n'ait pas le temps d'explorer un volume représentatif du système global. Ce temps de vie ne dépend que de la densité $\rho_{\sigma_k}$ des puits de type $\sigma_k$. On peut alors définir une longueur caractéristique $\delta_{puits}^{\sigma_k}$ entre deux puits de dimensionnalité $d_{\sigma_k}$ :

$$\delta_{puits}^{\sigma_k}\propto\frac{1}{\left(\rho_{\sigma_k}\right)^{\frac{1}{3-d_{\sigma_k}}}}. \tag{3.19}$$

On en déduit alors le temps de vie d'un composant d'espèce $\alpha_h$ s'éliminant sur des puits de type $\sigma_i$ :

$$\tau_{vie}\left(\alpha_h,\sigma_k\right)=\frac{\left(\delta_{puits}^{\sigma_k}\right)^2}{4D_{\alpha_h}}\propto\frac{1}{4D_{\alpha_h}\rho_{\sigma_k}^{\frac{2}{3-d_{\sigma_k}}}}. \tag{3.20}$$

Différents cas de figure se présentent. Dans un premier temps nous les discuterons en considérant que l'état stationnaire est atteint dans le système, *i.e.* les concentrations locales d'espèces ne varient pas avec le temps. Pour qu'on ait équilibre local, il faut que chaque espèce soit à l'équilibre vis-à-vis d'elle-même et des autres espèces. Prenons alors un matériau avec deux composants mobiles [8] : une des espèces est conservative (par exemple un soluté $\alpha_X$) et l'autre est non-conservative (par exemple les lacunes $\alpha_V$). Il y a donc trois conditions à remplir : l'espèce $\alpha_X$ doit être à l'équilibre local vis-à-vis d'elle même ; l'espèce $\alpha_V$ doit être à l'équilibre local vis-à-vis d'elle même ; l'espèce $\alpha_X$ doit être à l'équilibre local vis-à-vis de l'espèce $\alpha_V$ (ou l'inverse).

Commençons par traiter le cas où l'espèce non-conservative $\alpha_V$ doit se mettre à l'équilibre vis-à-vis d'elle-même. Pour cela elle doit explorer une zone représentative du système (*i.e.* suffisamment étendue pour que les variations locales de concentration de $\alpha_V$ soient faibles) entre le moment où elle est créée et le moment où elle s'élimine sur les puits. Cette condition d'équilibre local s'écrit donc :

$$\forall k\ \tau_{explo}\left(\alpha_V,\alpha_V\right)\ll\tau_{vie}\left(\alpha_V,\sigma_k\right), \tag{3.21}$$

ou encore :

$$\max_k\left(\frac{\Omega_{at}\,\rho_{\sigma_k}^{\frac{1}{1-d_{\sigma_k}/3}}}{\left[\alpha_V\right]_{|statio}}\right)^{\frac{2}{3}}\ll 1. \tag{3.22}$$

La condition 3.22 ne dépend que de la microstructure du système, *i.e.* des densités de puits de défauts et des concentrations nominales des divers constituants. Elle ne dépend pas de paramètres cinétiques, ou du moins pas directement. Elle en dépend indirectement car $\left[\alpha_V\right]_{|statio}$ est une fonction de $a$ et de $D_V$ (Eq. 3.9). Notons que $\left[\alpha_V\right]_{|statio}$ est une fonction de l'abscisse $x$. Plus la concentration $\left[\alpha_V\right]_{|statio}(x)$ est faible, plus la condition 3.22 est restrictive. Si l'inégalité 3.22 devient une égalité pour $x=x^*$ (d'après

8. Si les composants sont peu ou pas mobiles à la température du système, alors ils ne peuvent pas explorer le système, et ce dernier ne peut donc pas atteindre un état d'équilibre, local ou global.

les notations de la Fig. 3.20, $[\alpha_V]_{|statio}(x^*) = [\alpha_V]^*$), l'équilibre du système n'est assuré que pour la partie du système située entre les abscisses $-x^*$ et $x^*$.

À présent, nous discutons la mise à l'équilibre de l'espèce conservative $\alpha_X$ vis-à-vis d'elle-même. La différence majeure avec le cas précédent, c'est que les constituants de cette espèce n'ont pas de temps de vie. Ainsi, cette condition d'équilibre local sera toujours vérifiée pour une espèce mobile, tant que l'état stationnaire du système est maintenu sur une durée $\tau_{statio}$ telle que :

$$\tau_{statio} \sim \tau_{explo}(\alpha_X, \alpha_X) \propto \frac{1}{4D_{\alpha_X}} \left( \frac{\Omega_{at}}{[\alpha_X]_{|nom}} \right)^{\frac{2}{3}}. \tag{3.23}$$

Notons que le couplage de flux entre les espèces non-conservatives et les espèces conservatives, ainsi que la différence de potentiel chimique de soluté le long du profil de concentration de lacunes, peuvent générer un profil de concentration de soluté, $[\alpha_X]_{|nom}$ n'étant alors pas homogène dans tout le matériau. Les considérations précédentes sur la zone du système qui se trouve à l'équilibre local en fonction de la concentration utilisée pour calculer la condition d'équilibre local sont toujours valables, ce qui signifie qu'il y a certaines parties du matériau où l'espèce non-conservative sera plus rapidement à l'équilibre local que dans d'autres.

Enfin, il reste à discuter les conditions de mise à l'équilibre entre les espèces $\alpha_X$ et $\alpha_V$. Insistons sur le fait qu'il suffit que l'une des espèces se mette à l'équilibre local vis-à-vis de l'autre, qui pourrait tout aussi bien être immobile. L'une des deux espèces étant conservative ($\alpha_X$), elle dispose d'un temps infini pour explorer une zone représentative du système du point de vue de la concentration d'espèce $\alpha_V$ (car le profil de concentration de $\alpha_V$ est stationnaire). Cette condition d'équilibre local sera donc toujours vérifiée. Peu importe le temps de vie des lacunes $\alpha_V$, les solutés $\alpha_X$ se mettent à l'équilibre vis-à-vis d'une concentration moyenne de lacunes, $[\alpha_V]_{|statio}$. Ce mécanisme se met en place en un temps $\tau_{statio}$ :

$$\tau_{statio} \sim \tau_{explo}(\alpha_X, \alpha_V) \propto \frac{1}{4D_{\alpha_X}} \left( \frac{\Omega_{at}}{[\alpha_V]_{|statio}} \right)^{\frac{2}{3}}. \tag{3.24}$$

L'espèce non-conservative peut elle aussi se mettre à l'équilibre vis-à-vis de l'espèce conservative, ce qu'elle fait en un temps caractéristique :

$$\tau_{explo}(\alpha_V, \alpha_X) \propto \frac{1}{4D_{\alpha_V}} \left( \frac{\Omega_{at}}{[\alpha_X]_{|nom}} \right)^{\frac{2}{3}}. \tag{3.25}$$

Seulement, elle ne peut réaliser une exploration d'une portion significative du système que si elle dispose d'un temps de vie suffisant, soit :

$$\max_k \left( \frac{\Omega_{at}\, \rho_{\sigma_k}^{\frac{1}{1-d_{\sigma_k}/3}}}{[\alpha_X]_{|nom}} \right)^{\frac{2}{3}} \ll 1. \tag{3.26}$$

Si l'Eq. 3.26 est vérifiée, l'espèce non-conservative se mettra généralement plus vite à l'équilibre vis-à-vis de l'espèce conservative que l'inverse car on aura en général : $D_{\alpha_X}[\alpha_V]^{2/3}_{|statio} \ll D_{\alpha_V}[\alpha_X]^{2/3}_{|nom}$, et donc $\tau_{explo}(\alpha_V, \alpha_X) \ll \tau_{explo}(\alpha_X, \alpha_V)$. Si l'Eq. 3.26 n'est pas vérifiée, alors l'équilibre local est assuré par l'espèce $\alpha_X$.

Résumons : lorsque le système se trouve dans l'état stationnaire, l'espèce conservative (et mobile) $\alpha_X$ garantit la mise à l'équilibre local de $\alpha_X$ par rapport à $\alpha_X$ et de $\alpha_X$ par rapport à $\alpha_V$, soit la vérification de deux conditions sur trois. Dans ce type de système, seule la condition 3.22 peut empêcher le système d'atteindre l'équilibre local. Cela signifierait que les populations d'amas de $\alpha_V$ ne vérifient pas les proportions données par la statistique de Boltzmann et empêchent donc de définir un potentiel chimique pour l'espèce $\alpha_V$.

Lors d'un état transitoire, la situation se complique puisque les espèces conservatives ne disposent plus d'un temps infini pour se mettre à l'équilibre vis-à-vis d'une espèce dont la concentration varie avec un temps caractéristique $\tau_\alpha(t)$ auquel il est difficile d'attribuer une définition précise. L'équilibre local est assuré à un temps $t$ de l'état transitoire si en plus des conditions précédentes on ajoute celle-ci :

$$\tau_{statio} \leq \tau_\alpha(t). \tag{3.27}$$

D'autre part, les conditions d'équilibre local définies dans cette section se généralisent facilement à des systèmes plus complexes. Par exemple, à l'état stationnaire, l'équilibre local entre deux espèces conservatives $\alpha_X$ et $\alpha_Y$ est atteint en un temps $\tau_{statio}$ :

$$\tau_{statio} \sim \min\left(\tau_{explo}(\alpha_X, \alpha_Y); \tau_{explo}(\alpha_Y, \alpha_X)\right), \tag{3.28}$$

et l'équilibre local entre deux espèces non-conservatives $\alpha_V$ et $\alpha_W$ est atteint si :

$$\left(\frac{\Omega_{at} \max_k \left\{\rho_{\sigma_k}^{\frac{1}{1-d_{\sigma_k}/3}}\right\}}{\max_{i\epsilon\{V,W\}}\left\{[\alpha_i]_{|statio}\right\}}\right)^{\frac{2}{3}} \ll 1. \tag{3.29}$$

Enfin, pour les quelques plans atomiques les plus proches des puits, l'établissement de l'équilibre local n'est pas soumis aux conditions ci-dessus qui reposent sur la diffusion à longue distance des espèces. Proche des puits, ce sera surtout la nature de l'interaction avec les puits qui pilotera l'établissement des populations d'amas. Par exemple dans les alliages Fe-Cr irradiés, on observe la précipitation de la phase $\alpha'$ riche en Cr à l'intérieur des grains, mais pas au niveau des joints de grains [175]. Ce phénomène pourrait être dû à des populations locales d'amas fortement hors d'équilibre à proximité des joints, ce qui limiterait la probabilité d'apparition d'un germe critique de phase $\alpha'$ dans cette zone.

## 3.5 Développement d'un nouveau formalisme de dynamique d'amas

Nous avons vu que la microstructure des carbures dans un acier était difficile à comprendre car elle nécessite une modélisation à l'échelle atomique des cinétiques d'évolution du matériau pendant les différents processus d'élaboration qu'il subit. Les simulations de type AKMC sont cependant trop coûteuses en temps de calcul pour pouvoir accéder aux échelles temporelles et spatiales correspondant à ces processus d'élaboration. Il faut donc se tourner vers des méthodes plus efficaces et donc changer d'échelle. Au-dessus de l'échelle atomique se trouve l'échelle des amas et les méthodes orientées objets qui y sont associées (*e.g.* Monte Carlo sur objet et dynamique d'amas). Ces dernières sont très efficaces d'un point de vue numérique et permettent d'atteindre des temps de simulation importants, ce qui permet de les comparer aux cinétiques expérimentales (*e.g.* [153, 154, 222]). Bien évidemment, le transfert des propriétés

du système de l'échelle atomique vers l'échelle des amas ne se fait pas sans approximations. Dans ce paragraphe, nous proposons d'ajouter au formalisme classique de dynamique d'amas les phénomènes de couplage de flux, en se basant sur les développements effectués au chapitre 2. Nous introduisons ensuite un nouveau formalisme orienté objet qui vise à supprimer certaines approximations dans les équations gouvernant l'évolution des populations d'amas.

### 3.5.1 Revue critique du formalisme de dynamique d'amas classique

Dans ce paragraphe nous décrivons brièvement le formalisme classique de dynamique d'amas (DA) et les hypothèses sous-jacentes. Une description plus précise de ce formalisme est présentée dans les Réfs. [203, 52, 153], et certaines extensions y sont discutées. Ce formalisme considère une cellule homogène pour laquelle on introduit les variables $[A_n]$ qui correspondent aux concentrations des amas de $n$ atomes d'espèce $A$. L'objectif d'une simulation de DA consiste à résoudre les équations cinétiques qui gouvernent l'évolution des populations d'amas. Sous l'hypothèse classique que seuls les monomères sont mobiles, ces équations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial [A_n]}{\partial t} &= J_{n-1\to n} - J_{n\to n+1} && \forall n \geq 2, \\ \frac{\partial [A_1]}{\partial t} &= -2J_{1\to 2} - \sum_{n\geq 2} J_{n\to n+1}. \end{aligned} \tag{3.30}$$

Les quantités $J_{n\to n+1}$ (positives ou négatives) sont des flux dans l'espace des tailles d'amas qui résultent de deux types de processus, les processus d'association et de dissociation.

$$J_{n\to n+1} = \beta_n [A_n][A_1] - \alpha_{n+1}[A_{n+1}]. \tag{3.31}$$

Le coefficient $\beta_n$ correspond au coefficient d'association entre un monomère $A_1$ et un amas $A_n$ (réaction $A_1 + A_n \to A_{n+1}$), et le coefficient $\alpha_{n+1}$ correspond au coefficient de dissociation d'un amas de taille $n+1$ (réaction $A_{n+1} \to A_1 + A_n$). Classiquement, le coefficient d'association $\beta_n$ s'obtient en résolvant l'équation de diffusion stationnaire d'un monomère vers un amas de taille $n$, $\triangle [A_1]_{r,A_n} = 0$, où $\triangle$ est l'opérateur laplacien[9]. Les indices $r$ et $A_n$ soulignent le fait que l'on considère dans ce calcul que la concentration de monomères est localement (*i.e.* autour d'un amas $A_n$) inhomogène, et dépend donc de la distance $r$ entre l'amas et le monomère. En supposant le milieu isotrope, cette équation s'écrit en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial^2 [A_1]}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial [A_1]}{\partial r} = 0. \tag{3.32}$$

La solution de cette équation s'écrit $[A_1]_{r,A_n} = -k_1/r + k_0$, où $k_1$ et $k_2$ sont deux constantes à déterminer. Pour cela, l'amas $A_n$ est traité comme un puits parfait pour les monomères, ce qui suppose que c'est la diffusion à longue distance des atomes qui est l'étape limitante du phénomène d'association. Ainsi, la concentration de monomères au niveau de l'amas $A_n$ est nulle (puits parfait), ce qui est cohérent avec le fait que dès qu'un monomère rencontre un amas $A_n$, les deux s'assemblent pour former un

9. Cette équation découle de la seconde loi de Fick appliquée aux monomères $A_1$ de coefficient de diffusion $D_1$ : $\partial [A_1]/\partial t + \nabla (D_1 \nabla [A_1]) = 0$. En supposant le milieu homogène et isotrope (*i.e.* $D_1$ est une constante), on obtient dans l'état stationnaire ($\partial [A_1]/\partial t = 0$) : $D_1 \nabla (\nabla [A_1]) = 0$, soit $\triangle [A_1] = 0$.

amas $A_{n+1}$. Loin de l'amas, on suppose par contre que la concentration locale des monomères n'est pas affectée par la présence de l'amas, donc $\forall n$, $[A_1]_{\infty,A_n} \simeq [A_1]$. Si cet amas $A_n$ est supposé sphérique de rayon $r_n$, on impose donc les conditions aux limites suivantes dans un référentiel centré sur le centre de l'amas $A_n$ :

$$[A_1]_{r_n,A_n} = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{r\to\infty} [A_1]_{r,A_n} = [A_1]\,, \tag{3.33}$$

ce qui permet de calculer les constantes $k_0$ et $k_1$, d'où : $[A_1]_{r,A_n} = (1 - r_n/r)\,[A_1]$. Le profil de concentration locale $[A_1]_{r,A_n}$ est schématisé sur la Fig. 3.23.

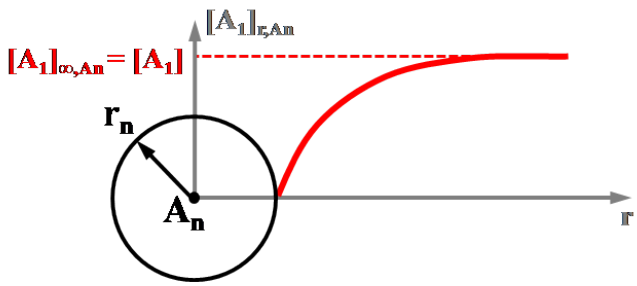



FIGURE 3.23 – Profil stationnaire de la concentration localement inhomogène de monomères autour d'un amas $A_n$, notée $[A_1]_{r,A_n}$.

Ayant déterminé ce profil stationnaire de la concentration localement inhomogène de monomères autour d'un amas $A_n$, il suffit de calculer le flux de monomères à la surface de cet amas pour obtenir le taux d'association $\beta_n$ (avec $S(A_n)$ la surface de l'amas $A_n$) :

$$\beta_n = -\frac{1}{\Omega_{at}} \iint\limits_{S(A_n)} r D_1 \nabla [A_1]_{r,A_n}\, \mathbf{d}r\mathbf{d}\theta = \frac{4\pi r_n D_1}{\Omega_{at}}. \tag{3.34}$$

Le taux de dissociation est pour sa part déduit du taux d'association par la condition de stationnarité des distributions d'amas à l'équilibre, qui peut également s'interpréter comme une condition de bilan détaillé entre les amas $A_1$, $A_n$ et $A_{n+1}$ :

$$J^{eq}_{n-1\to n} = 0 = \beta_{n-1}\,[A_{n-1}]^{eq}\,[A_1]^{eq} - \alpha_n\,[A_n]^{eq}\,, \tag{3.35}$$

soit :

$$\alpha_n = \frac{4\pi r_n D_1}{\Omega_{at}} \exp\left(\frac{\mathcal{F}(A_n) - \mathcal{F}(A_{n-1}) - \mathcal{F}(A_1)}{k_B T}\right), \tag{3.36}$$

où $\mathcal{F}(A_n)$ est l'énergie libre de formation de l'amas $A_n$, supposée connue car issue d'un modèle énergétique ajusté en amont, typiquement une loi de type capillaire (*cf.* annexe C). Les équations 3.30, 3.31, 3.34 et 3.36 permettent de calculer l'évolution en fonction du temps d'une population d'amas dans un système homogène. Si l'on s'intéresse à un système hétérogène, celui-ci sera divisé en cellules de taille caractéristique $2h$ et supposées homogènes. À l'intérieur de chaque cellule, on résout donc les mêmes équations que dans le cas homogènes, sauf qu'il faut y ajouter le flux de monomères entre cellules, dont la force motrice est la différence de concentration de monomères entre les deux cellules. Ainsi, le flux

de monomères entre deux cellules adjacentes $c_1$ et $c_2$ s'écrit simplement avec une loi de Fick, et cette définition s'étend naturellement au cas des amas mobiles :

$$\phi^{A_1}_{c_1 \to c_2} = -D_1 \frac{[A_1]_{|c_2} - [A_1]_{|c_1}}{2h}. \tag{3.37}$$

Nous passons maintenant à la critique de ce formalisme et commençons par discuter le phénomène de couplage de flux. Précisons tout d'abord que les couplages de flux résultent de la façon dont les trajectoires cinétiques de deux composants sont liées les unes aux autres, ce qui requiert d'une part que ces constituants interagissent (*i.e.* qu'ils modifient leurs paysages énergétiques locaux respectifs), et d'autres part qu'ils migrent. La seule manière de remplir ces conditions dans un alliage dilué est donc que les amas soient mobiles. La généralisation des équations ci-dessus aux amas mobiles ne pose aucune difficulté théorique particulière. L'effet principal des couplages de flux va être de générer des profils stationnaires de ségrégation induite sous irradiation. On n'observera aucun profil de concentration dans un système supposé homogène, et il faut donc nécessairement se tourner vers la DA hétérogène (*i.e.* où le système est subdivisé en sous-systèmes homogènes) pour pouvoir espérer étudier les couplages de flux. Dans le formalisme classique de DA, chaque amas se voit attribué un coefficient de diffusion scalaire, alors que nous avons vu dans la Sec. 2.3.2 que les propriétés cinétiques des amas devaient être caractérisées par une matrice d'Onsager, soit 3 coefficients indépendants pour un amas de deux constituants. On comprend dès lors que la DA ne parviendra pas à reproduire quantitativement les phénomènes de couplages de flux. Cela ne signifie pas pour autant que ces derniers soient qualitativement absents du formalisme classique. En effet, les composants du système peuvent migrer seuls ou en tant qu'amas, en fonction de la probabilité de dissociation d'un amas. Prenons l'exemple d'un système contenant une sursaturation de lacunes et des solutés $X$. Plus la probabilité de dissociation d'une paire $VX$ est basse, et plus il sera probable que les lacunes ne migrent pas seules vers les puits de défauts, mais sous forme d'amas, provoquant ainsi un enrichissement en solutés au niveau des puits. Cette situation reproduit qualitativement l'effet d'un couplage de flux positif entre les lacunes et les solutés. On peut par contre aisément se convaincre qu'un raisonnement similaire ne permet pas de reproduire les couplages de flux négatifs, car si la probabilité de dissociation des paires $VX$ est importante, alors la population des solutés ne sera pas affectée par le flux de lacunes. Dans la Sec. 3.5.2, nous montrons que les développements théoriques réalisés au chapitre 2 permettent de comprendre comment insérer les couplages de flux de manière quantitative dans un formalisme de DA classique.

Pour les phénomènes de précipitation, le formalisme de DA tel qu'il est formulé ci-dessus est en général en bon accord avec les simulations AKMC, sauf pour les premiers instants de la précipitation où les densités d'amas évoluent trop lentement en DA par rapport à l'AKMC [153]. Ceci peut être expliqué par différentes approximations de la DA, clairement mises en avant par Jourdan *et al.* [153] :

- il n'y a aucune corrélation spatiale entre les amas. Le phénomène de dissociation est supposé parfaitement efficace, si bien que les deux sous-amas qui en résultent sont redistribués de manière aléatoire dans le système immédiatement après la dissociation ;
- l'hypothèse d'un profil de concentration stationnaire autour des amas est *a priori* justifiée aux temps longs, lorsque le système a atteint un état globalement stationnaire. La répartition des amas étant initialement aléatoire, il faudra un certain temps avant que les distributions d'amas s'organisent entre elles et puissent atteindre ce type de profil de concentration local. De plus, cette hypothèse suppose que chaque paire d'amas peut être traitée de manière isolée, ce qui est certainement vrai pour les solutions solides diluées mais pas pour les alliages plus concentrés.

Afin de dépasser ces limitations et peut être obtenir un meilleur accord entre les simulations AKMC et

la dynamique d'amas dans les premiers temps de la précipitation, nous avons commencé à développer, en collaboration avec Thomas Jourdan (SRMP), un nouveau formalisme de dynamique d'amas, temporairement baptisé "Random Walk Cluster Dynamics" (RWCD). Ce formalisme sera présenté dans la Sec. 3.5.3. Certains points du RWCD restent à développer et nous n'avons pas eu le temps d'implémenter les équations associées. Ainsi, nous nous limiterons à une brève discussion des perspectives attendues pour ce travail (Sec. 3.5.4).

### 3.5.2 Insertion des couplages de flux dans un formalisme de DA classique

Pour simplifier l'explication, nous considérons un système contenant des lacunes $V$ isolées, des solutés $X$ isolés, et des paires $VX$. Ce système est hétérogène selon la direction $x$ de l'espace, et homogène selon les deux autres directions. Ainsi, il est subdivisé en 3 cellules homogènes de largeur $2h$ selon la direction $x$, comme le montre la Fig. 3.24.

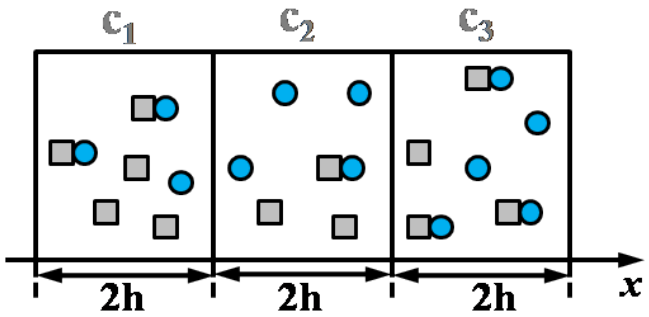



FIGURE 3.24 – Schéma du système composé de trois cellules homogènes de largeur $2h$ avec des interfaces perpendiculaires à la direction $x$. Chaque cellule contient une certaine concentration de mono-lacunes $V$, solutés $X$ et paires $VX$.

D'après l'Eq. 2.66, les propriétés d'une paire $VX$ sont entièrement décrites par 4 coefficients (dont 3 indépendants) $L_{\alpha\beta}(VX)$ avec $\alpha, \beta \epsilon \{V, X\}$. Chacun de ces coefficients peut être ensuite décomposé en trois contributions :

$$L_{\alpha\beta}(VX) = L_{\alpha\beta}(VX)_{|M} + L_{\alpha\beta}(VX,V)_{|AD} + L_{\alpha\beta}(VX,X)_{|AD}\,. \tag{3.38}$$

La matrice des mobilités d'amas qui contient les coefficients $L_{\alpha\beta}(VX)_{|M}$ peut être ramenée à une mobilité scalaire $L(VX)_{|M}$ (*cf.* Sec. 2.4.5), qui joue un rôle rigoureusement équivalent à celui du coefficient de diffusion d'amas dans le formalisme de DA, et notamment dans l'Eq. 3.37. Les deux autres termes sont liés à la dissociation et à l'association de la paire $VX$, soit par émission (respectivement absorption) d'une lacune, soit par émission (respectivement absorption) d'un soluté. Précisons que ces coefficients rendent compte des phénomènes d'association/dissociation sans diffusion à longue distance, contrairement aux hypothèses classiques de DA. Ces matrices d'association/dissociation ne peuvent pas être réduites à un scalaire, mais peuvent cependant être réécrite de la façon suivante :

$$\left(L_{\alpha\beta}\left(VX,V\right)_{|AD}+L_{\alpha\beta}\left(VX,X\right)_{|AD}\right)_{\alpha\beta}=\begin{pmatrix} L_{VV}\left(VX,V\right)_{|AD} & L_{XV}\left(VX\right)_{|AD} \\ L_{VX}\left(VX\right)_{|AD} & L_{XX}\left(VX,X\right)_{|AD} \end{pmatrix}. \tag{3.39}$$

Le premier terme $\left(L_{VV}\left(VX,V\right)_{|AD}\right)$ permet de calculer un flux net de lacunes qui est dû aux sauts de dissociation des lacunes qui s'échappent des paires $VX$ [10] :

$$J_{c_2\to c_3}^{(VX,V)}\left(V\right)=-L_{VV}\left(VX,V\right)_{|AD}\frac{\left[VX\right]_{|c_3}-\left[VX\right]_{|c_2}}{2h}. \tag{3.40}$$

Si il y a autant de paires $VX$ dans la cellule $c_2$ et dans la cellule $c_3$, alors les flux dus à la dissociation des lacunes se compensent et il n'y a pas de flux net entre ces deux cellules. La question à résoudre est : que devient le soluté $X$ lorsque la lacune se dissocie de la paire ? Où se trouve-t-il juste avant la dissociation ? Ce sont les coefficients de couplages de flux $L_{XV}\left(VX\right)_{|AD}$ qui apportent la réponse. À l'échelle atomique, ces coefficients contiennent toutes les informations liées aux interconnexions entre l'association/dissociation de $V$ et celle de $X$, ce qui permet d'écrire le flux de solutés $X$ dû à la dissociation des paires $VX$ par émission d'une lacune :

$$J_{c_2\to c_3}^{(VX,V)}\left(X\right)=-L_{XV}\left(VX,V\right)_{|AD}\frac{\left[VX\right]_{|c_3}-\left[VX\right]_{|c_2}}{2h}. \tag{3.41}$$

Des équations analogues peuvent être obtenues lorsque c'est le soluté qui se dissocie des paires, créant un flux de lacunes par couplage de flux. En prenant en compte tous ces phénomènes d'échanges entre cellules (dont on peut calculer les coefficients de transport associés par la méthodes SCMF, ou éventuellement les mesurer au cours d'une simulation AKMC), les équations d'évolution des populations d'amas dans la cellule $c_2$ s'écrivent (par unité d'interface entre deux cellules adjacentes, et avec $\nabla\left[VX\right]_{|ij}=(\left[VX\right]_{|c_j}-\left[VX\right]_{|c_i})/2h$) :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial\left[VX\right]_{|c_2}}{\partial t}&=L\left(VX\right)_{|M}\left(\nabla\left[VX\right]_{|21}+\nabla\left[VX\right]_{|23}\right),\\
\frac{\partial\left[X\right]_{|c_2}}{\partial t}&=\left(L_{XV}\left(VX,V\right)_{|AD}+L_{XX}\left(VX,X\right)_{|AD}\right)\left(\nabla\left[VX\right]_{|21}+\nabla\left[VX\right]_{|23}\right),\\
\frac{\partial\left[V\right]_{|c_2}}{\partial t}&=\left(L_{VX}\left(VX,X\right)_{|AD}+L_{VV}\left(VX,V\right)_{|AD}\right)\left(\nabla\left[VX\right]_{|21}+\nabla\left[VX\right]_{|23}\right).
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Précisons que ces équations ne prennent en compte que les transferts entre cellules adjacentes, et qu'à celles-ci il est nécessaire d'ajouter les équations qui correspondent à l'évolution des populations d'amas à l'intérieur de la cellule $c_2$ (Eq. 3.30).

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de prendre en compte les couplages de flux de manière quantitative et qu'elle est tout à fait compatible avec le formalisme classique de DA, à condition de

10. Précisons la notation des flux : $J_{c_i\to c_j}^{(\alpha,\beta)}\left(\gamma\right)$ représente le flux net de constituants $\gamma$ depuis la cellule $c_i$ vers la cellule $c_j$, flux qui est lié à la dissociation (association) du constituant $\beta$ depuis (pour former) l'amas $\alpha$.

s'assurer de la cohérence entre les taux de dissociation et d'association ($\alpha_n$ et $\beta_n$) et les coefficients de transport $L_{\alpha\beta}(A_n, A_p)_{|AD}$. Un moyen simple (mais non rigoureux) de faire cela est de remplacer les concentrations $[VX]$ dans les gradients des Eqs. 3.42 par des concentrations d'amas dissociés/associés pendant un intervalle de temps donné, celles-ci s'exprimant en fonction des flux de l'Eq. 3.31. Nous n'avons pas eu l'occasion de tester ces équations dans un code de DA, ni de les comparer aux simulations AKMC. Il faudra soigneusement réfléchir au choix d'un système modèle pour pouvoir effectuer ce type de comparaison, car les coefficients de couplage de flux peuvent s'avérer difficiles à mesurer en AKMC.

La prise en compte des corrélations spatiales entre amas et la suppression de l'hypothèse de profil de concentration stationnaire autour des amas nécessite quant à elle une refonte plus profonde du formalisme de DA, et c'est ce que nous explorons dans le paragraphe suivant.

### 3.5.3 Développement du "Random Walk Cluster Dynamics"

#### 3.5.3.1 Paramétrisation des propriétés des amas

Soit $p_k(i)$ la probabilité qu'un amas $i$ adopte sa configuration $k$, et soit $\Omega(i)$ l'ensemble des configurations de l'amas $i$. La probabilité $p_k(i)$ s'écrit alors :

$$p_k(i) = g_k \exp\left(\frac{E^{bt}\left(i_{|k}\right)}{k_b T}\right) / \left(\sum_{j\epsilon\Omega(i)} g_j \exp\left(\frac{E^{bt}\left(i_{|j}\right)}{k_b T}\right)\right) = g_k \exp\left(\frac{E^{bt}\left(i_{|k}\right) - \mathcal{F}^{bt}(i)}{k_b T}\right), \quad (3.43)$$

où $\mathcal{F}^{bt}(i)$ est l'énergie libre de liaison totale de l'amas $i$. Les multiplicités géométriques (coefficients $g_k$) et l'énergie de liaison de chaque configuration peuvent par exemple être obtenues à partir de notre méthode d'exploration de l'espace des configurations développée au chapitre 1 (§ 1.3.2), à condition de disposer d'un modèle d'interaction sur réseau pour le système étudié.

Nous supposons que le temps de mise à l'équilibre d'un amas (exploration de ses différentes configurations) est négligeable devant l'intervalle de temps typique entre un processus d'association et un processus de dissociation. Ainsi, les amas $i$ sont approximés par des sphères d'énergie libre $\mathcal{F}^{bt}(i)$. Nous définissons alors deux volumes effectifs pour chaque amas $i$ : le volume de l'amas (*clust*) et le volume de capture (*capt*). Un volume effectif donné est obtenu en réalisant une moyenne thermodynamique (pondérée par la distribution de probabilités $p_k(i)$) du volume associé à chaque configuration particulière $k$. Nous définissons alors le rayon effectif comme le rayon d'une sphère dont le volume est égal à ce volume effectif. Puisqu'il y a deux volumes effectifs, il y a deux rayons effectifs :

- $r_i^{clust}$ caractérise le volume effectif occupé par les atomes de l'amas $i$ ;
- $r_i^{capt}$ caractérise le volume effectif d'interaction thermodynamique avec les constituants de l'amas $i$. Ainsi dès qu'un atome se trouve à une distance inférieure à $r_i^{capt}$ du centre de l'amas $i$, les deux se trouvent en interaction thermodynamique et forment donc un nouvel amas.

À chaque amas $i$ est associée sa matrice d'Onsager, de laquelle on tire les paramètres cinétiques de l'amas (*cf.* § 2.3.2). Dans un premier temps, nous ne traiterons pas les coefficients extra-diagonaux liés à l'association et à la dissociation des amas. Ainsi chaque amas possède un ensemble de coefficients cinétiques pour lesquels nous adoptons les notations simplifiées suivantes :

- mobilité de l'amas $i$ : $M_i = L^{eq}(i)_{|M}$ ;

– coefficient de dissociation de l'amas $h$ par émission d'un amas $i$ : $M_h^D(i) = \frac{1}{2}\left\langle L_{\beta\beta}^{eq}(h,i)_{|AD}\right\rangle_{\beta\epsilon\Omega_\beta(i)}$, où $\beta$ est une espèce dont le saut entraîne la dissociation de l'amas $i$, $\Omega_\beta(i)$ est l'ensemble des espèces appartenant à l'amas $i$, et le facteur 1/2 vient de l'égalité entre les composantes d'association et de dissociation (qui elle-même résulte du bilan détaillé). Les crochets $\langle . \rangle$ désignent une moyenne arithmétique sur l'ensemble $\Omega_\beta(i)$ ;
– coefficient d'association de l'amas $i$ avec un autre amas, de manière à former l'amas $h$ : $M_h^A(i) = \frac{1}{2}\left\langle L_{\beta\beta}^{eq}(i,h)_{|AD}\right\rangle_{\beta\epsilon\Omega_\beta(i)}$.

L'hypothèse que les différentes configurations d'un amas se trouvent toujours à l'équilibre entre elles implique que ces coefficients cinétiques sont tous des quantités intrinsèques d'équilibre des amas. Ces trois coefficients s'expriment en $\left[m^2.s^{-1}\right]$ et peuvent être mesurés au cours d'une simulation AKMC ou calculés via la méthode SCMF. Nous définissons également les distances $\alpha_h^D(i)$ et $\alpha_h^A(i)$ qui correspondent aux distances des sauts de dissociation et d'association, moyennées sur l'ensemble $\Omega_\beta(i)$.

#### 3.5.3.2 Commentaires préliminaires

Nous commencerons par développer le formalisme RWCD pour un système dilué supposé spatialement homogène. Avant cela, nous souhaitons préciser notre manière d'aborder un tel système. Lorsqu'un amas se trouve isolé dans une matrice, il ne ressent pas de force motrice qui l'inciterait à privilégier une direction de migration particulière, sauf par exemple sous l'action d'un champ électrique ou un champ de déformations qui modifient le système localement. Nous ne traitons pas ces cas ici et nous limitons à des systèmes soumis à des gradients de potentiels chimiques (ou de concentration). Ainsi, l'amas réalise une marche aléatoire dans le système, jusqu'à ce qu'il rencontre d'autres amas. À cet instant, l'amas initial change de nature puisqu'il a réagi avec un autre amas. C'est ce processus d'exploration qui petit à petit va générer des flux macroscopiques orientés dans une direction particulière qui découle de la force motrice macroscopique. Microscopiquement, les amas ne ressentent par contre aucune force motrice. En ce sens, rappelons que le flux d'atomes observé en présence d'un gradient de concentration résulte d'une marche aléatoire de chacun des atomes, et c'est simplement le fait d'avoir plus d'atomes d'un côté ou de l'autre qui créé un flux net.

À chaque instant de la simulation, la cellule est traitée comme un gaz d'amas homogène et aléatoire. La simulation sera séparée en pas de temps $\Delta t$ choisis de telle sorte que :

$$\frac{\Delta N_i(\Delta t)}{N_i} \ll 1, \tag{3.44}$$

avec $N_i$ le nombre d'amas de type $i$, et $\Delta N_i(\Delta t)$ la variation de ce nombre au cours de l'intervalle de temps $\Delta t$. De cette manière on peut supposer que les populations d'amas ne varient pas sur un intervalle de temps $\Delta t$. L'Eq. 3.44 peut d'ailleurs servir de critère pour fixer la valeur du pas de temps adaptatif $\Delta t$.

Les amas seront représentés par des distributions de probabilités, et leurs interactions avec les autres amas seront également exprimées sous forme de probabilités. Ainsi, le formalisme qui suit peut être utilisé de deux façons :
– la première, qui sera numériquement plus efficace, consiste à traiter les nombres d'amas $N_i$ comme des nombres réels, et ce sont donc des fractions d'amas qui diffusent et interagissent. Cette approche sera qualifiée de déterministe ;
– la seconde considère que les nombres d'amas $N_i$ sont des entiers naturels et chaque fois qu'un amas a une certaine probabilité d'évoluer, un nombre aléatoire est généré pour savoir si cette évolution

se produit ou non. Ce sont ces tirages de nombres aléatoires qui risquent de rendre cette approche moins efficace que la première d'un point de vue numérique. En contre-partie, elle permet de traiter automatiquement des fluctuations de populations avec des effets de taille finie.

Nous passons maintenant au développement du formalisme RWCD pour une cellule homogène.

#### 3.5.3.3 Diffusion d'un amas

Comme nous l'avons expliqué, les amas migrent en tant qu'objets isolés réalisant une marche aléatoire avec une mobilité $M_i$ qui a les dimensions d'un coefficient de diffusion. Une moyenne d'ensemble d'amas isolés qui diffusent étant formellement équivalente à la diffusion d'une population d'amas sans interactions, on peut dire que chaque amas isolé diffuse selon la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial P_i(x,y,z,t)}{\partial t} = \triangle\left[M_i P_i(x,y,z,t)\right], \tag{3.45}$$

où $P_i$ est la probabilité qu'un amas $i$ se trouve aux coordonnées $(x,y,z)$ au temps $t$. La mobilité d'amas étant supposée isotrope, l'Eq. 3.45 s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = M_i\left(\frac{\partial^2 P_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P_i}{\partial z^2}\right). \tag{3.46}$$

Pour la résoudre, nous faisons une transformée de Fourier sur les variables $x$, $y$ et $z$, ce qui permet d'obtenir une équation différentielle du premier ordre en temps. Cette dernière est résolue en appliquant la condition initiale $P_i(x,y,z,0) = \delta(x,y,z)$, où $\delta$ correspond à la distribution de Dirac. Reste ensuite à réaliser la transformée de Fourier inverse, puis à utiliser le théorème de Fubini pour séparer les trois variables $x$, $y$ et $z$. Enfin, l'intégrale de Gauss permet d'obtenir la solution gaussienne de cette équation, dans laquelle nous effectuons un changement de coordonnées, car les amas sont approximés par des sphères, et il est donc naturel d'utiliser un système de coordonnées sphériques ($x = r\sin\theta\cos\varphi$, $x = r\sin\theta\sin\varphi$ et $z = r\cos\theta$) :

$$P_i(r,t) = \frac{1}{(4\pi M_i t)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4M_i t}\right). \tag{3.47}$$

On peut vérifier que cette probabilité est normalisée :

$$\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} P_i(r,t)\, r^2 \sin(\theta)\, \mathbf{d}r\mathbf{d}\theta\mathbf{d}\varphi = 1. \tag{3.48}$$

La question sous-jacente à ces calculs est la détermination du volume du système exploré par un amas pendant un temps $t$ donné, volume que nous noterons $V_i^{exp}(t)$, et qui est une sphère de rayon $r_i^{exp}(t)$ (conséquence de l'isotropie de la diffusion). Ce volume est rigoureusement infini, mais la probabilité d'avoir exploré une zone du système située à une distance $r$ de la position initiale de l'amas tend vers 0 lorsque $r$ tend vers l'infini. Soit $Limite$ un paramètre utilisateur qui indique la proportion de $P_i$ utilisée pou définir le rayon d'exploration, par exemple $Limite = 99.99\%$. En intégrant la probabilité $P_i$ de 0 à $r_i^{exp}(t)$, on obtient l'équation qui définit le rayon du volume d'exploration :

$$Limite = \mathrm{erf}\left(\frac{r_i^{exp}(t)}{\sqrt{4M_i t}}\right) - \frac{r_i^{exp}(t)}{\sqrt{\pi M_i t}}\exp\left(-\frac{r_i^{exp}(t)^2}{4M_i t}\right), \tag{3.49}$$

où erf est la fonction erreur, définie par :

$$\mathrm{erf}\,(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp\left(-\eta^2\right) \mathbf{d}\eta. \tag{3.50}$$

Une projection en 2D de l'évolution de $P_i\,(r,t)$ et $r_i^{exp}\,(t)$ est représentée sur la Fig. 3.25. Grâce à ces deux variables, on peut déterminer la probabilité que l'amas $i$ se trouve à un certain point de la cellule au temps $t$.

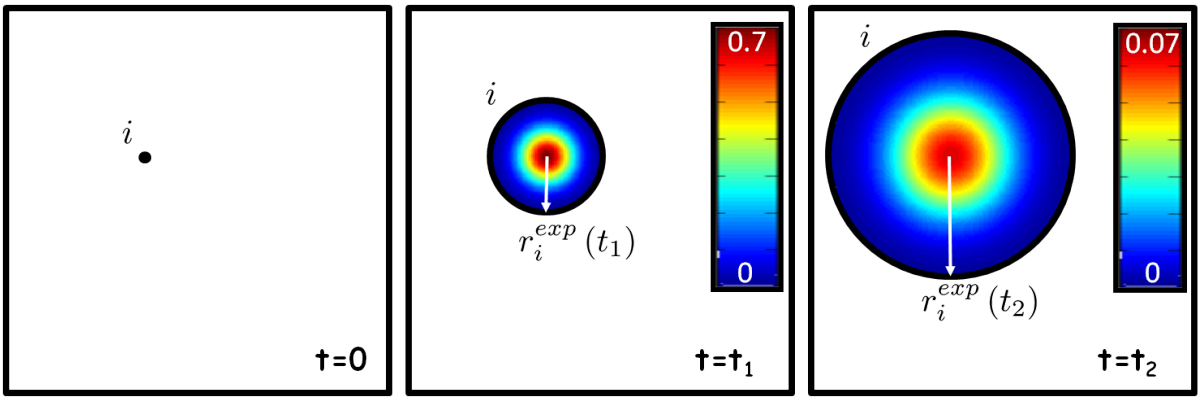



FIGURE 3.25 – À $t = 0$, l'amas $i$ est situé en un point quelconque de la cellule. Il diffuse pendant un temps $t_1$, intervalle de temps pendant lequel il explore un volume sphérique de rayon $r_i^{exp}\,(t_1)$. La distribution de probabilité de la position de l'amas à l'intérieur de ce volume d'exploration est donnée par la légende colorée, et correspond à une fonction Gaussienne en coordonnées sphériques. Entre $t = t_1$ et $t = t_2$, l'amas $i$ continue à migrer, explorant un volume de plus en plus grand, mais la probabilité moyenne qu'il occupe un point donné de ce volume d'exploration diminue.

En prenant en compte le fait que $P_i\,(r,t)$ varie avec le temps, et que nous souhaitons évaluer la probabilité moyenne sur l'intervalle de temps $\Delta t$, nous définissons la moyenne temporelle suivante :

$$\langle P_i \rangle_{\Delta t}\,(r) = \frac{1}{\Delta t} \int_{t=0}^{\Delta t} P_i\,(r,t)\,\mathbf{d}t. \tag{3.51}$$

#### 3.5.3.4 Dissociation d'un amas

La dissociation d'un amas $h$ par émission d'un amas $i$ est une propriété intrinsèque de l'amas $h$, paramétrée par le coefficient $M_h^D\,(i)$. Il existe de nombreuses façons de se dissocier pour un amas $h$, en fonction des produits de la réaction de dissociation. Les développements de cette section sont valables pour n'importe quel type de dissociation, à condition que celle-ci ne génère que deux produits. En somme, nous nous intéressons à des réactions de dissociation du type : $h \rightarrow i + j$. La Fig. 3.26 schématise cette réaction. Nous supposons que lorsqu'un amas $i$ (occupant donc une sphère de volume $r_i^{clust}$) atteint le volume de capture d'un amas $j$ (sphère de rayon $r_j^{capt}$), ces deux amas fusionnent immédiatement pour donner un nouvel amas ($h$). Ainsi, on néglige le temps nécessaire pour que les différentes configurations de l'amas $h$ s'équilibrent les unes par rapport aux autres.

À l'échelle atomique, la dissociation s'effectue par un unique saut atomique, de longueur moyenne $\alpha_h^D(i)$ pour un amas $i$ émis depuis un amas $h$. Suite à la réaction de dissociation, les deux amas $i$ et $j$ se trouvent à une distance $\lambda$ l'un de l'autre, distance qui est nécessairement supérieure à la distance en-dessous de laquelle ces deux amas sont en interaction ($\lambda_{ij}$) :

$$\lambda_{ij} = \max\left[\left(r_i^{capt} + r_j^{clust}\right); \left(r_i^{clust} + r_j^{capt}\right)\right]. \tag{3.52}$$

Étant donné que les configurations associée ($h$) et dissociée ($i+j$) ne sont séparées que d'un saut de longueur $\alpha_h^D(i)$, la distance $\lambda$ vérifie :

$$\lambda_{ij} \leq \lambda \leq \lambda_{ij} + \alpha_h^D(i). \tag{3.53}$$

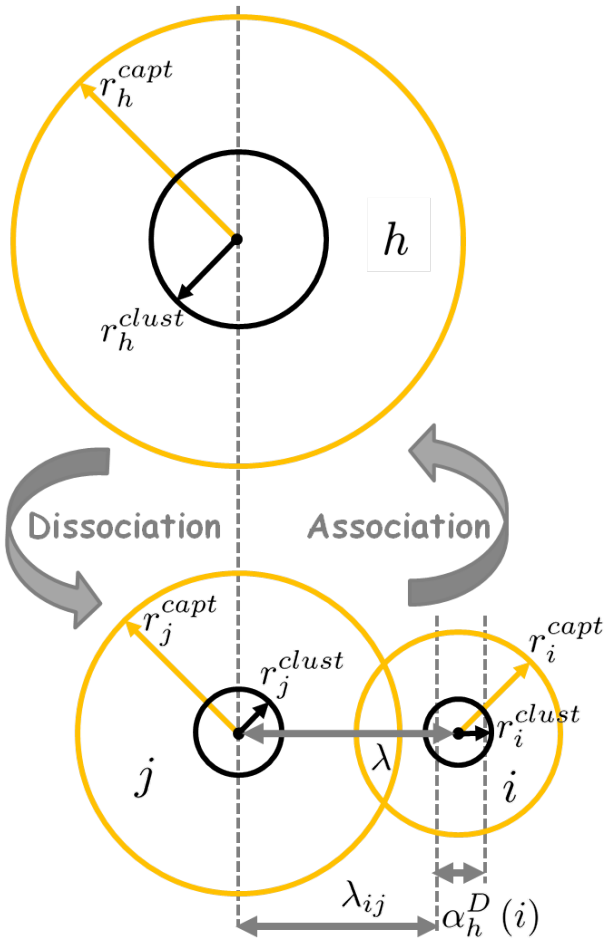



FIGURE 3.26 – Schéma de la dissociation d'un amas $h$ en deux amas plus petits, $i$ et $j$. $\lambda$ est la distance entre les deux produits de la réaction.

Soit un amas $h$ isolé dans le système, et évoluant pendant un intervalle de temps $t$. On cherche à connaître la probabilité que l'amas se soit dissocié pendant cet intervalle de temps. Pour répondre à cette question, nous traitons les coordonnées spatiales comme des variables continues, et supposons que tout amas $i$ qui aura diffusé d'une distance supérieure à $\alpha_h^D(i)$ avec un coefficient de diffusion $M_h^D(i)$

pourra être considéré comme s'étant effectivement dissocié de l'amas $j$ ($h \rightarrow i+j$). Cette opération est schématisée sur la Fig. 3.27. En supposant que la probabilité de dissociation de l'amas $i$ depuis l'amas $h$ est isotrope, celle-ci s'écrit donc :

$$P_{h(i)}^{diss}(t) = \frac{4\pi}{\left(4\pi M_h^D(i)\,t\right)^{3/2}} \int\limits_{r=\alpha_h^D(i)}^{\infty} r^2 \exp\left(-\frac{r^2}{4M_h^D(i)\,t}\right) \mathbf{d}r, \tag{3.54}$$

Suite à une intégration par parties, on obtient une fonction qui ne dépend que du rapport $\left(\alpha_h^D(i)/\sqrt{M_h^D(i)\,t}\right)$, et qui pourrait donc être pré-tabulée avant la simulation :

$$P_{h(i)}^{diss}(t) = 1 + \frac{\alpha_h^D(i)}{\sqrt{\pi M_h^D(i)\,t}} \exp\left(-\frac{\left(\alpha_h^D(i)\right)^2}{4M_h^D(i)\,t}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{\alpha_h^D(i)}{2\sqrt{M_h^D(i)\,t}}\right). \tag{3.55}$$

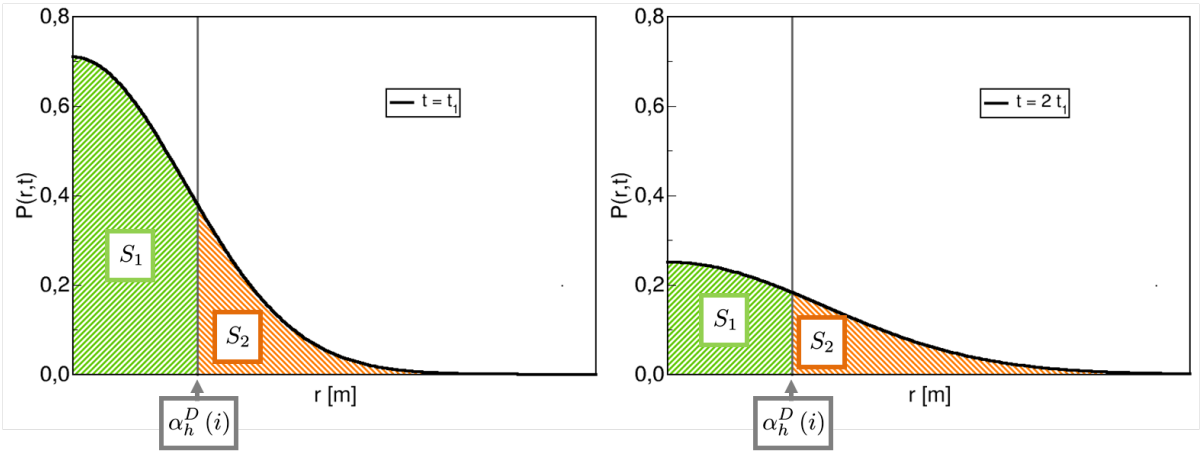



FIGURE 3.27 – Schéma de la procédure mathématique permettant d'extraire une probabilité de dissociation à partir d'un coefficient de dissociation. La probabilité de dissociation correspond à la surface $S_2$ (*i.e.* tous les amas $i$ qui ont réussi à s'éloigner suffisamment de l'amas $j$). La probabilité $P(r,t)$ étant normalisée (Eq. 3.48), $S_1 + S_2 = 1$. Ainsi, la probabilité de dissociation augmente lorsque l'intervalle de temps $t$ augmente.

Lorsqu'un amas se dissocie, les deux produits de la réaction sont très proches l'un de l'autre (distance $\lambda$, *cf.* Fig. 3.26). Le formalisme classique de DA suppose que deux amas dissociés sont immédiatement redistribués aléatoirement dans la matrice. Pour dépasser cette hypothèse et prendre en compte une partie des corrélations spatiales entre amas, nous introduisons une nouvelle population d'amas notée $\{i,j\}$, qui représente deux amas dissociés (*i.e.* sans interaction thermodynamique) mais proches l'un de l'autre. Ainsi la réaction de dissociation s'écrit $h \rightarrow \{i,j\}$ au lieu de $h \rightarrow i+j$. Le nombre d'amas proches situés à une distance $\lambda$ l'un de l'autre est noté $N_{\{i,j\}}(\lambda)$. Pour simplifier les calculs et les notations, nous supposerons dans un premier temps que deux amas se dissocient systématiquement à une distance $\lambda = \lambda_{ij} + \alpha_h^D(i)/2$.

Pour le processus de dissociation, les équations d'évolution des populations d'amas dans la cellule pendant un intervalle de temps $\Delta t$ s'écrivent alors :

$$-\left.\frac{\Delta N_h}{\Delta t}\right]_{h(i)} = \left.\frac{\Delta N_{\{i,j\}}}{\Delta t}\right]_{h(i)} = N_h \times P_{h(i)}^{diss}(\Delta t). \tag{3.56}$$

L'association entre deux amas se fait quant à elle en deux étapes : les deux amas doivent tout d'abord se rapprocher l'un de l'autre, ce qui correspond à la réaction $i+j \rightarrow \{i,j\}$ (§ 3.5.3.5). Ces deux amas peuvent alors se séparer $(\{i,j\} \rightarrow i+j)$ ou effectivement s'associer pour donner un amas plus gros $(\{i,j\} \rightarrow h)$. Le traitement des populations d'amas $\{i,j\}$ est détaillé au § 3.5.3.6.

#### 3.5.3.5 Rencontre de deux amas

Nous commençons par calculer la probabilité que deux amas $i$ et $j$ initialement distribués de manière aléatoire dans la cellule se retrouvent à une distance $\lambda$ l'un de l'autre au bout d'un temps $t$, ce qui correspond à la probabilité de la réaction $i+j \rightarrow \{i,j\}$. Au bout d'un temps $t$, chaque amas a exploré un volume donné, quantifié par les variables $r_i^{exp}(t)$ et $r_j^{exp}(t)$. La probabilité $\rho_1$ que ces deux volumes s'intersectent est égale à la probabilité qu'un point choisi aléatoirement dans la cellule de volume $V_{cell}$ appartienne à une sphère de rayon $r_i^{exp}(t)+r_j^{exp}(t)$, soit :

$$\rho_1(t) = \frac{4\pi\left(r_i^{exp}(t)+r_j^{exp}(t)\right)^3}{3V_{cell}}. \tag{3.57}$$

$\rho_1$ ne donne pas la probabilité que les amas $i$ et $j$ soient proches l'un de l'autre, car un amas se trouve localisé à un endroit particulier de son volume d'exploration, avec la probabilité donnée dans l'Eq. 3.47. Ainsi, $\rho_1$ correspond à la probabilité qu'au bout d'un temps $t$, les centres des volumes d'exploration de chaque amas se trouvent séparés d'une certaine distance, pour l'instant inconnue, et notée $d_{ij}^{exp}(t)$ (*cf.* Fig. 3.28).

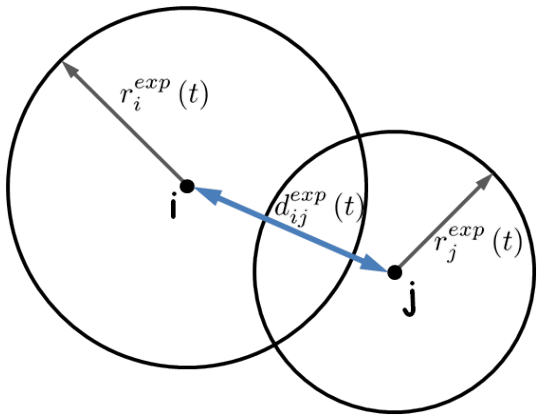



FIGURE 3.28 – $\rho_1(t)$ donne la probabilité que les centres des volumes d'exploration $V_i^{exp}(t)$ et $V_j^{exp}(t)$ se trouvent à une certaine distance (inconnue) $d_{ij}^{exp}(t)$ au bout d'un temps $t$.

Les probabilités $P_i(r,t)$ et $P_j(r,t)$ sont indépendantes l'une de l'autre. Ainsi, la probabilité que les deux amas se trouvent dans la même zone de l'espace se résume au produit de ces deux probabilités. Avant d'effectuer ce produit, il faut les ramener toutes les deux dans un référentiel commun, car $P_i(r,t)$ est écrite par rapport à la position initiale de l'amas $i$ et $P_j(r,t)$ par rapport à la position initiale de l'amas

$j$. Nous choisissons le centre du volume d'exploration de l'amas $i$ comme origine du repère commun, et notons dans ce repère les coordonnées du centre de $V_j^{exp}(t)$ : $\left(\tilde{r},\tilde{\theta},\tilde{\varphi}\right)$. Sans perte de généralité, nous choisissons $\tilde{\theta}=0$ et $\tilde{\varphi}=0$. Dans ce nouveau repère, la probabilité $P_j(r,t)$ s'écrit $\tilde{P}_j(r,t)$ :

$$\tilde{P}_j(r,\tilde{r},\theta,t)=\frac{1}{(4\pi M_j t)^{3/2}}\exp\left(-\frac{r^2+\tilde{r}^2-2r\tilde{r}\cos\theta}{4M_j t}\right). \tag{3.58}$$

Ainsi, l'intégrale sur toute la cellule du produit $P_i(r,t)\times\tilde{P}_j(r,t)$ donne la probabilité que les deux amas se trouvent au même point de l'espace au temps $t$. Deux amas ne peuvent pas occuper le même point de l'espace, et en réalité, nous souhaitons seulement calculer la probabilité qu'ils soient proches, à une distance $\lambda$ l'un de l'autre. Cette probabilité sera notée $\rho_2(\lambda,t)$

$$\rho_2(\lambda,t)=\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}P_i(r,t)\left[\int_{\theta'=0}^{\pi}\int_{\varphi'=0}^{2\pi}\tilde{P}_j\left(\lambda,R_0,\theta',t\right)\lambda^2\sin\left(\theta'\right)\mathbf{d}\theta'\mathbf{d}\varphi'\right]r^2\sin(\theta)\,\mathbf{d}r\mathbf{d}\theta\mathbf{d}\varphi, \tag{3.59}$$

$R_0$ étant la distance entre le point d'intégration $(r,\theta,\varphi)$ et le centre du volume $V_j^{exp}(t)$ :

$$R_0=\sqrt{r^2+\left(d_{ij}^{exp}\right)^2-2rd_{ij}^{exp}\cos(\theta)}. \tag{3.60}$$

En intégrant la partie centrale (sur les variables $\theta'$ et $\varphi'$) et sachant que ni $P_i(r,t)$ , ni $\tilde{P}_j(\lambda,R_0,\theta',t)$ ne dépendent de $\varphi$, l'Eq. 3.59 conduit à :

$$\rho_2(\lambda,t)=2\lambda\sqrt{\frac{\pi}{M_j t}}\exp\left(\frac{-\lambda^2}{4M_j t}\right)\int_{r=0}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}P_i(r,t)\exp\left(\frac{-R_0^2}{4M_j t}\right)\sinh\left(\frac{2\lambda R_0}{4M_j t}\right)\frac{r^2}{R_0}\sin(\theta)\,\mathbf{d}r\mathbf{d}\theta. \tag{3.61}$$

En sachant que les deux volumes $V_i^{exp}(t)$ et $V_j^{exp}(t)$ s'intersectent, la probabilité que leurs centres respectifs se trouvent à une distance $d_{ij}^{exp}$ l'un de l'autre s'écrit :

$$\rho_3\left(d_{ij}^{exp},t\right)=\frac{3\left(d_{ij}^{exp}\right)^2}{\left(r_i^{exp}(t)+r_j^{exp}(t)\right)^3}. \tag{3.62}$$

En combinant les Eqs. 3.57, 3.61 et 3.62, on obtient la probabilité $P_{\{i,j\}}^{int}(\lambda,t)$ que deux amas $i$ et $j$ se trouvent séparés d'une distance $\lambda$ au bout d'un temps $t$ :

$$P_{\{i,j\}}^{int}(\lambda,t)=\int_{d_{ij}^{exp}=0}^{r_i^{exp}(t)+r_j^{exp}(t)}\frac{4\pi\left(d_{ij}^{exp}\right)^2}{V_{cell}}\rho_2(\lambda,t)\mathbf{d}d_{ij}^{exp}. \tag{3.63}$$

Cette probabilité correspond à la réaction $i+j \rightarrow \{i,j\}$ et conduit aux évolutions de populations d'amas suivantes [11] pendant l'intervalle de temps $\Delta t$ :

$$-\left.\frac{\Delta N_i}{\Delta t}\right]_{ij} = -\left.\frac{\Delta N_j}{\Delta t}\right]_{ij} = \left.\frac{\Delta N_{\{i,j\}}}{\Delta t}\right]_{ij} = N_i \times N_j \times \left\langle \int_{\lambda=\lambda_{ij}}^{\lambda_{max}} P^{int}_{\{i,j\}}(\lambda,t)\,\mathbf{d}\lambda \right\rangle_{\Delta t} . \tag{3.64}$$

Nous avons intégré la distance $\lambda$ entre sa valeur minimale ($\lambda_{ij}$) et sa valeur maximale qui dépend de la définition choisie pour les amas proches $\{i,j\}$. Nous choisissons arbitrairement $\lambda_{max} = r_i^{capt} + r_j^{capt}$ comme première définition.

Nous savons maintenant calculer, au moins formellement, la probabilité d'avoir deux amas proches l'un de l'autre, soit par dissociation, soit par diffusion. Nous allons maintenant traiter la réaction entre deux amas proches l'un de l'autre.

#### 3.5.3.6 Réaction entre deux amas proches $\{i,j\}$

Prenons deux amas proches l'un de l'autre appartenant à la population $\{i,j\}$, et supposons que l'amas $j$ soit immobile. L'amas $i$ peut alors s'associer avec l'amas $j$ pour former l'amas $h$ ($\{i,j\} \rightarrow h$) ou alors diffuser et s'éloigner de $j$ ($\{i,j\} \rightarrow i+j$). L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer la probabilité de chacun de ces évènements. La Fig. 3.29 présente la géométrie des amas $\{i,j\}$, initialement situés à une distance $\lambda$ l'un de l'autre.

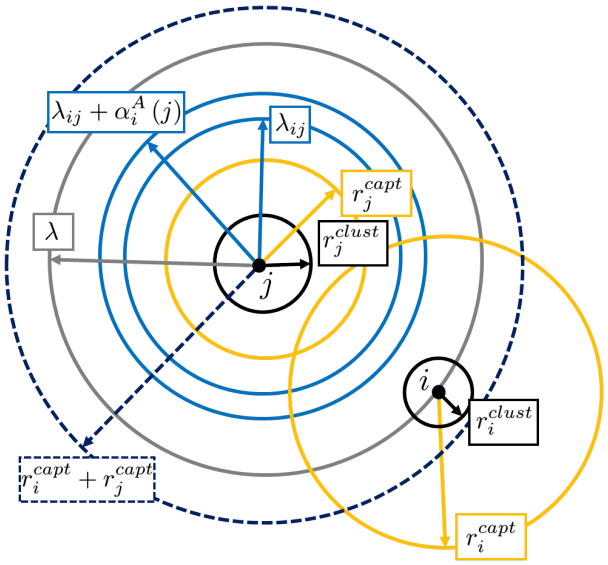



FIGURE 3.29 – Géométrie d'un système constitué de deux amas proches $\{i,j\}$, initialement situés à une distance $\lambda$ l'un de l'autre.

Pendant un intervalle de temps $t$, l'amas $i$ diffuse dans un volume $V_i^{exp}(t)$, et la probabilité que l'amas se trouve en un point donné de ce volume est $P_i(r,t)$ (Eq. 3.47). Si $i$ se rapprochait de $j$ de telle sorte que la distance entre les deux amas devienne inférieure à $\lambda_{ij}$, les amas se trouveraient associés

11. Dans le cas où $i$ et $j$ appartiennent au même type d'amas, le facteur $N_j$ du membre de droite de l'Eq. 3.64 doit être remplacé par $(N_i - 1)$.

et l'amas $i$ perdrait donc son identité. Ainsi, cette zone est interdite à la diffusion de l'amas $i$. Au lieu de résoudre numériquement ce problème de diffusion avec des conditions aux limites compliquées, nous supposerons que $P_i(r,t)$ demeure inchangée, à part qu'elle doit être renormalisée pour prendre en compte l'existence de cette zone interdite dans son volume d'exploration. La probabilité normalisée (exposant "$N$") est calculée avec comme origine du repère le centre de l'amas $j$ immobile :

$$\tilde{P}_i^N(r,\lambda,\theta,t) = \tilde{P}_i(r,\lambda,\theta,t) \Big/ \left[ \int_{r=\lambda_{ij}}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \tilde{P}_i(r,\lambda,\theta,t)\, r^2 \sin(\theta)\, \mathbf{d}r\mathbf{d}\theta\mathbf{d}\varphi \right]. \tag{3.65}$$

Cette expression est donc valable pour tout $r > \lambda_{ij}$ et $\tilde{P}_i^N(r,\lambda,\theta,t) = 0$ pour $r \leq \lambda_{ij}$, cette région de l'espace correspondant à la zone interdite ($V^F$). L'amas qui migre ($i$) peut se retrouver dans trois situations, chacune étant délimitée par un volume particulier :

- le volume d'association ($V^A$) correspond à $\lambda_{ij} < r < \lambda_{ij} + \alpha_i^A(j)$ : lorsque $i$ se trouve dans ce volume, il peut potentiellement s'associer avec $j$ avec un coefficient cinétique $M_h^A(i)$ ;
- le volume de dissociation ($V^D$) correspond à $r > \lambda_{max} = r_i^{capt} + r_j^{capt}$ : lorsque $i$ se trouve dans cette zone, il n'est plus proche de l'amas $j$ au sens que nous avons défini. La diffusion de l'amas $i$ a alors entraîné la réaction $\{i,j\} \rightarrow i + j$ ;
- le troisième volume ($V^U$) correspond à l'espace entre $V^A$ et $V^D$, $\lambda_{ij} + \alpha_i^A(j) < r < \lambda_{max}$ : tant que $i$ reste dans ce volume, il tourne simplement autour de $j$, et reste proche de lui au sens que la paire $\{i,j\}$ est maintenue.

L'intersection entre ces volumes et $V_i^{exp}$ donne la probabilité pour l'amas $i$ de passer d'une situation à l'autre. Les 4 volumes sont représentés sur la Fig. 3.30.

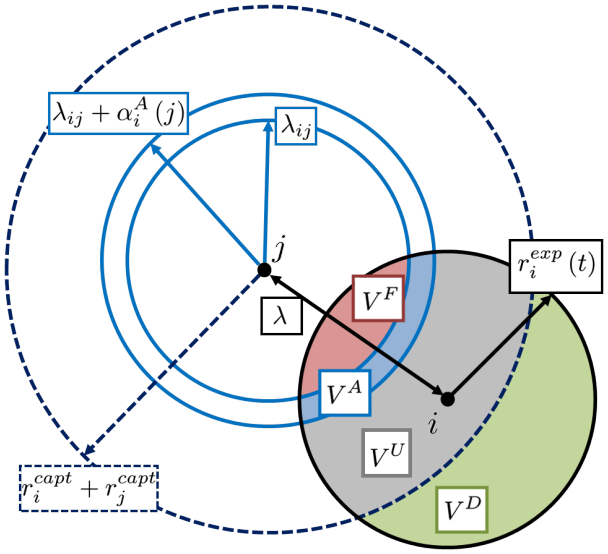



FIGURE 3.30 – Schéma des amas $\{i,j\}$ initialement à une distance $\lambda$ l'un de l'autre. Le volume d'exploration de l'amas $i$ peut être découpé en 4 zones, chacune correspondant à une situation d'interaction particulière avec l'amas $j$.

Il reste à expliciter la probabilité que l'amas $i$ qui se trouve dans $V^A$ s'associe effectivement avec l'amas $j$. Si l'on connaît le temps de résidence moyen $\tau^A$ de l'amas $i$ dans le volume $V^A$ (avant de

retourner dans $V^U$), cette probabilité s'obtient de la manière que la probabilité de dissociation d'un amas (Eq. 3.55) :

$$P_{i(j)}^{asso}\left(\tau^A\right) = 1 + \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha_i^A(j)}{\sqrt{\pi M_i^A(j)\tau^A}}\exp\left(-\frac{\left(\alpha_i^A(j)\right)^2}{4M_i^A(j)\tau^A}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{\alpha_i^A(j)}{2\sqrt{M_i^A(j)\tau^A}}\right)\right]. \tag{3.66}$$

Le facteur 1/2 vient du fait que la surface de rayon $\lambda_{ij}$ est localement approximée par un plan, et seul un saut sur deux permettra à l'amas $i$ de se rapprocher de $j$ pour s'associer avec lui. Reste donc à évaluer $\tau^A$. Pour cela, nous résolvons le problème de diffusion d'un amas mobile $i$, initialement situé à une distance $\lambda = \lambda_{ij} + \alpha_i^A(j)/2$ de l'amas $j$, et estimons la probabilité que cet amas se trouve toujours dans le volume $V^A$ au bout d'un intervalle de temps $t$ :

$$P_i^{V^A}(t) = \frac{\int_{r=\lambda_{ij}}^{\lambda_{ij}+\alpha_i^A(j)} r\exp\left(-\frac{r^2}{4M_it}\right)\sinh\left(\frac{r\left(\lambda_{ij}+\alpha_i^A(j)\right)}{2M_it}\right)\mathbf{d}r}{\int_{r=\lambda_{ij}}^{\infty} r\exp\left(-\frac{r^2}{4M_it}\right)\sinh\left(\frac{r\left(\lambda_{ij}+\alpha_i^A(j)\right)}{2M_it}\right)\mathbf{d}r}. \tag{3.67}$$

Cette équation nous permet d'estimer $\tau^A$ comme le temps pour lequel l'amas $i$ a 50% de chances de se trouver dans le volume $V^A$ :

$$P_i^{V^A}\left(\tau^A\right) = \frac{1}{2}. \tag{3.68}$$

D'après les Eqs. 3.67 et 3.68, $\tau^A$ s'obtient en résolvant l'équation suivante ($\eta = \left(\lambda_{ij} + \alpha_i^A(j)\right)^2 / \left(4M_i\tau^A\right)$) :

$$0 = 1 + \frac{\sinh(2\eta)\exp(-\eta)}{\sqrt{\pi\eta}} + \frac{1}{2}\mathrm{erf}\left(-2\sqrt{\eta}\right). \tag{3.69}$$

Pendant l'intervalle de temps $\triangle t$, la probabilité que l'amas $i$ s'éloigne de $j$ (réaction $\{i,j\} \to i+j$) correspond à l'intégrale spatiale et temporelle de l'Eq. 3.65 :

$$P_{\{i,j\}(i)}^{diss}(\lambda) = \left\langle \int_{r=\lambda_{max}}^{\infty}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \tilde{P}_i^N(r,\lambda,\theta,t)\, r^2\sin(\theta)\,\mathbf{d}r\mathbf{d}\theta\mathbf{d}\varphi \right\rangle_{\Delta t}. \tag{3.70}$$

La probabilité que l'amas $i$ s'associe avec l'amas $j$ pendant l'intervalle de temps $\Delta t$ est obtenue en combinant les Eqs. 3.65 et 3.66 :

$$P_{\{i,j\}(i)}^{asso}(\lambda) = P_{i(j)}^{asso}\left(\tau^A\right) \times \left\langle \int_{r=\lambda_{ij}}^{\lambda_{ij}+\alpha_i^A(j)}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} \tilde{P}_i^N(r,\lambda,\theta,t)\, r^2\sin(\theta)\,\mathbf{d}r\mathbf{d}\theta\mathbf{d}\varphi \right\rangle_{\Delta t}. \tag{3.71}$$

Ces deux probabilités (Eqs. 3.70 et 3.71) permettent de calculer les variations des populations d'amas :

$$-\left.\frac{\Delta N_{\{i,j\}}}{\Delta t}\right]_{\{i,j\}(i)} = \left.\frac{\Delta N_i}{\Delta t}\right]_{\{i,j\}(i)} = \left.\frac{\Delta N_j}{\Delta t}\right]_{\{i,j\}(i)} = N_{\{i,j\}} \times P_{\{i,j\}(i)}^{diss}(\lambda). \tag{3.72}$$

$$-\left.\frac{\Delta N_{\{i,j\}}}{\Delta t}\right]_{\{i,j\}(i)} = \left.\frac{\Delta N_h}{\Delta t}\right]_{\{i,j\}(i)} = N_{\{i,j\}} \times P^{asso}_{\{i,j\}(i)}(\lambda)\,. \tag{3.73}$$

Notons que ces expressions dépendent de la valeur $\lambda$. Celle-ci peut être choisie de manière unique pour tous les amas appartenant à la population $\{i,j\}$, ou être traité de manière discrète, en lui permettant de prendre un nombre fini de valeurs (comme si chacune de ces valeurs correspondait une nouvelle population $\{i,j\}$), ou encore être traitée comme une variable continue, ce qui est certes plus rigoureux, mais probablement difficile à mettre en pratique. Enfin, précisons qu'en réalité l'amas $j$ est lui aussi mobile. Nous supposons ici que l'intervalle de temps $\Delta t$ est suffisamment petit pour que les deux réactions (mouvement de $i$ autour de $j$ et mouvement de $j$ autour de $i$) puissent être traités indépendamment.

#### 3.5.3.7 Diffusion entre cellules homogènes

Prenons un système hétérogène que nous séparons en cellules cubiques de côté $2h$, chacune étant supposée homogène. Chaque cellule possède $Z_c$ cellules voisines [12]. Précisons que la distance $h$ doit être choisie suffisamment large pour que l'hypothèse d'un système dilué soit toujours valable à l'intérieur de chaque cellule. Chaque cellule est traitée de manière individuelle avec les équations développées dans les § 3.5.3.4, 3.5.3.5 et 3.5.3.6. Il faut maintenant y ajouter les transferts d'amas entre cellules, qui peuvent se scinder en deux phénomènes : les amas qui migrent simplement d'une cellule à une cellule voisine, et les amas qui se dissocient, répartissant ainsi leurs constituants entre deux cellules voisines. Les équations qui permettent de reproduire le premier phénomène font l'objet de ce paragraphe. Quant au second phénomène, qui permet notamment de reproduire les couplages de flux de manière quantitative (*cf.* Sec. 3.5.2), nous n'avons pas réussi à trouver d'expression en terme de probabilité qui soit satisfaisante. La prise en compte de cet aspect dans le formalisme RWCD nécessite donc encore quelques développements.

Nous allons maintenant expliquer comment traiter la diffusion d'un amas depuis une cellule vers une cellule adjacente. Soit une population d'amas de type $i$, qui diffusent tous avec une mobilité $M_i$. Nous définissons la probabilité $\bar{P}^c_i(x,y,z,t)$ que cette population appartienne à la cellule $c$ à l'instant $t$. Dans cette notation, la barre permet d'insister sur le fait que cette probabilité représente l'ensemble de la population des amas de type $i$ et non un amas isolé comme dans les paragraphes précédents. Soient $(x_c, y_c, z_c)$ les coordonnées du centre de la cellule $c$. Au début du pas de simulation, $\bar{P}^c_i(x,y,z,t=0) = 1$ si $[x_c - h < x < x_c + h; y_c - h < y < y_c + h; z_c - h < z < z_c + h]$ et 0 sinon. Ensuite les amas diffusent, et la population d'amas initialement contenue dans la cellule $c$ commence à explorer les cellules adjacentes, comme cela est représenté sur la Fig. 3.31.

12. $Z_c = 2$ pour un réseau de cellules cubiques 1D, $Z_c = 8$ pour un réseau 2D, et $Z_c = 26$ pour un réseau 3D.

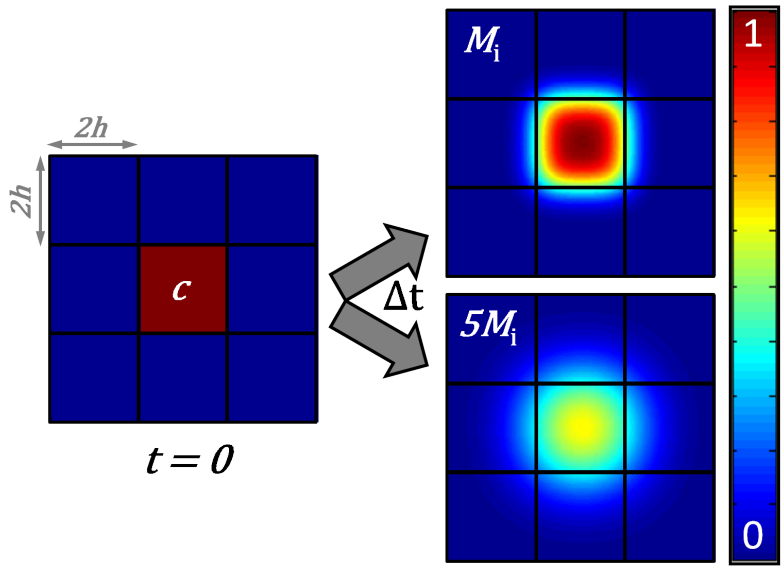



FIGURE 3.31 – Probabilité $\bar{P}_i^c$ (échelle colorée) que la population des amas de type $i$ initialement contenue à l'intérieur de la cellule $c$ s'étende sur les cellules adjacentes au bout d'un intervalle de temps $\Delta t$.

Nous résolvons à nouveau l'équation de diffusion 3.46. Pour cela nous prenons la solution 3.47 obtenue pour une source ponctuelle, et intégrons cette solution sur toute la cellule $c$ pour obtenir la solution de l'équation de diffusion pour une source cubique [214] :

$$\bar{P}_i^c(x-x_c, y-y_c, z-z_c, t) =$$

$$\frac{1}{(4\pi M_i t)^{3/2}} \int_{-h}^{h}\int_{-h}^{h}\int_{-h}^{h} \exp\left(-\frac{(x-\xi_x)^2+(y-\xi_y)^2+(z-\xi_z)^2}{4M_i t}\right) \mathbf{d}\xi_x \mathbf{d}\xi_y \mathbf{d}\xi_z. \tag{3.74}$$

On utilise alors le théorème de Fubini pour séparer les trois variables d'espace dans cette intégrale, et l'Eq. 3.74 devient :

$$\bar{P}_i^c(x,y,z,t) = \frac{E(x+x_c,t)\times E(y+y_c,t)\times E(z+z_c,t)}{8}, \tag{3.75}$$

avec :

$$E(\chi,t) = \mathrm{erf}\left(\frac{\chi+h}{2\sqrt{M_i t}}\right) - \mathrm{erf}\left(\frac{\chi-h}{2\sqrt{M_i t}}\right). \tag{3.76}$$

Le centre de chaque cellule $\nu$ voisine de la cellule $c$ a pour coordonnées $(x_v, y_v, z_v)$. La probabilité que la population d'amas $i$ initialement confinée dans la cellule $c$ se trouve dans la cellule $\nu$ au bout d'un temps $t$ s'écrit donc :

$$\bar{P}_i^{c\to v}(t) = \int_{x=x_v-h}^{x_v+h}\int_{y=y_v-h}^{y_v+h}\int_{z=z_v-h}^{z_v+h} \bar{P}_i^c(x,y,z,t)\,\mathbf{d}x\mathbf{d}y\mathbf{d}z. \tag{3.77}$$

La probabilité $\bar{P}_i^{c\to v}$ représente donc la fraction de la population d'amas $i$ de la cellule $c$ qui diffuse vers la cellule $\nu$. Ainsi, le nombre d'amas $i$ qui diffusent de la cellule $c$ vers la cellule $\nu$ pendant l'intervalle de temps $\Delta t$ s'écrit :

$$-\left.\frac{\Delta N_i^c}{\Delta t}\right]_{c\to v} = \left.\frac{\Delta N_i^v}{\Delta t}\right]_{c\to v} = \frac{N_i^c}{V_{cell}^c} \times \left\langle \bar{P}_i^{c\to v} \right\rangle_{\Delta t}. \tag{3.78}$$

Un calcul similaire doit être réalisé pour chaque cellule, pour obtenir les flux vers les cellules voisines. Rappelons que les mobilités sont des propriétés intrinsèques des amas. Ainsi, pour une population d'amas $i$ donnée, la probabilité $\bar{P}_i^{c\to v}(t)$ dépend du facteur $M_i t$, mais pas des cellules $c$ ou $\nu$. Cette probabilité peut donc être pré-tabulée en fonction du paramètre $M_i t$ pour éviter de la recalculer à de nombreuses reprises pendant la simulation.

### 3.5.4 Commentaires et perspectives concernant le formalisme RWCD

Ce formalisme de Random Walk Cluster Dynamics présente des caractéristiques intéressantes, mais pour l'heure, il est loin d'être complet. Dans ce paragraphe, nous rappelons les deux différences majeures qui le distinguent du formalisme classique de dynamique d'amas, puis discutons brièvement certaines perspectives.

Tout d'abord, l'hypothèse de diffusion stationnaire entre deux amas a été remplacée par une probabilité de rencontre basée sur une marche aléatoire de chacun des amas. On s'attend à ce que cette hypothèse permette de mieux reproduire les premiers instants des cinétiques transitoires, où les populations d'amas n'ont pas encore eu le temps d'atteindre un état stationnaire.

Ensuite, l'ajout d'une population intermédiaire d'amas dissociés mais en interaction (population $\{i, j\}$) semble être capable de capturer de nombreux effets physiques dus aux corrélations spatiales entre les amas. Grâce à cette population intermédiaire, nous introduisons de manière explicite :

- les constantes cinétiques d'association et de dissociation ;
- l'efficacité des phénomènes d'association et de dissociation (probabilité qu'un amas se trouve effectivement redistribué dans la matrice de manière aléatoire suite à sa dissociation depuis un amas plus gros) ;
- les fluctuations cinétiques de l'ordre à courte distance entre les amas ;
- la ségrégation (d'équilibre ou induite sous irradiation) d'amas autour des puits de défauts, et ce malgré l'homogénéité de la cellule. En effet, une instance de la population $\{i, j\}$ peut être interprétée comme un amas $i$ ségrégé aux abords d'un amas $j$ et inversement ;
- la possibilité de réaliser des réactions partielles entre amas, de type $A_n + A_m \to A_{n+1} + A_{m-1}$, tout en gardant l'information que les deux produits de la réaction restent proches l'un de l'autre. Ces réactions partielles pourraient notamment mettre en avant de nouveaux chemins cinétiques d'évolution des populations d'amas.

Au niveau des perspectives de développement de ce formalisme, il y a trois points particuliers sur lesquels il semble nécessaire de travailler en priorité :

- il est indispensable de réussir à montrer, si ce n'est analytiquement, au moins numériquement, que les populations d'amas gouvernées par les équations du RWCD vérifient bien la condition de bilan détaillé, à la fois pour les réactions $\{i, j\} \leftrightarrow i + j$ et pour les réactions $\{i, j\} \leftrightarrow h$. Cette condition de bilan détaillée existe bien entre les facteurs cinétiques associés à chaque réaction (du fait de la paramétrisation depuis l'échelle atomique), mais il est difficile de prouver qu'elle existe également

entre les probabilités de ces réactions. C'est cette condition qui garantira que le système évolue bien vers un état d'équilibre ;

- la définition de la distance $\lambda$ qui sépare deux amas proches l'un de l'autre $\{i, j\}$ apparaît dans presque toutes les expressions ci-dessus, et il est donc important de comprendre si l'on doit la traiter comme une valeur moyenne (ce qui serait plus pratique), comme une valeur continue (ce qui serait plus rigoureux), ou comme une valeur discrète (ce qui pourrait représenter un bon compromis) ;
- il reste à inclure dans le formalisme les flux d'amas entre cellules qui sont liés aux phénomènes d'association et de dissociation de ces amas. L'ajout de ces phénomènes permettra de rendre les couplages de flux entre cellules quantitatifs. Cette partie là du travail consiste donc à adapter les équations du § 3.5.2, exprimées en termes de flux net, à un formalisme en probabilité de migration. La difficulté semble donc plus mathématique que conceptuelle.

D'un point de vue plus global, il semble important de chercher à simplifier au maximum les équations de ce formalisme, soit en trouvant des solutions approximées aux équations proposées, soit en réalisant des développements limités par rapport à des quantités pertinentes qu'il faudra identifier. Le formalisme devra notamment être testé sur des cas très simples (par exemple un système ne contenant que des monomères et des paires) afin de le comparer aux simulations AKMC et au simulations classiques de DA. Outre la vérification des équations du RWCD, cette phase de test devra s'attacher à démontrer l'intérêt de ce formalisme vis-à-vis des deux points évoqués au début de ce paragraphe (suppression de l'hypothèse de diffusion stationnaire entre les amas, et ajout des populations intermédiaires d'amas $\{i, j\}$).

## 3.6 Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre visait à s'appuyer sur les connaissances acquises au deux premiers chapitres dans la modélisation des amas et de leurs propriétés à l'échelle atomique pour étudier l'évolution d'une solution solide à une échelle intermédiaire entre les échelles atomiques et macroscopiques. L'étude des cinétiques du système à cette échelle a été envisagée selon deux approches : d'une part, nous avons caractérisé en simulation AKMC les premiers instants de précipitation d'un carbure, où de nombreux atomes et amas sont susceptibles d'interagir ; d'autre part nous avons proposé une nouvelle méthode orientée objet pour modéliser la cinétique du système à l'échelle des amas. Nous résumons ici les principaux résultats de cette partie :

- Un scénario de précipitation de la cémentite dans le volume d'une solution solide de ferrite a été proposé. Dans ce scénario, les lacunes créées par irradiation jouent le rôle de catalyseur et accélèrent la précipitation du carbure. Les lacunes permettent l'agglomération des atomes de carbone jusqu'à ce que l'amas de carbone atteigne une taille suffisante pour perdre sa cohérence avec la matrice et évoluer vers un carbure avec une structure cristallographique plus stable. Soulignons qu'il n'y a pas de contradiction entre les phénomènes de dissolution (thermodynamique) et d'accélération de précipitation (cinétique) des carbures sous irradiation. Cette étude préliminaire suggère la possibilité de contrôler la microstructure d'un acier (*e.g.* distribution de tailles de carbures) en irradiant le matériau de manière à produire une sursaturation donnée de lacune.
- Au chapitre 1, nous avions montré que les lacunes stabilisent les solutés dans la solution solide en créant des amas $V_nX_m$. Partant de ce constat, nous avons mis en évidence un nouveau mécanisme de dissolution des précipités sous irradiation. Cette dissolution résulte de la sursaturation de lacunes produite sous irradiation qui stabilise les solutés dans la solution solide. Ce nouveau mécanisme devrait intervenir aux températures intermédiaires où les atomes sont suffisamment mobiles pour diffuser à longue distance, mais où l'entropie de configuration ne favorise pas trop les espèces isolées par rapport aux amas $V_nX_m$.
- Une réflexion a été menée concernant la validité de l'hypothèse d'équilibre local sur laquelle repose de nombreuses méthodes de physique statistique. Dans un état stationnaire, les espèces conservatives (typiquement les solutés) du système se mettent toujours à l'équilibre vis-à-vis des concentrations nominales d'espèces et de défauts de la solution solide. L'hypothèse précitée ne sera pas justifiée dans les seuls cas où les espèces non-conservatives (typiquement les lacunes) ne parviennent pas à se mettre à l'équilibre entre elles. Pendant toute la durée de l'état transitoire, les espèces conservatives peuvent elles aussi échouer à se mettre à l'équilibre vis-à-vis du système si les concentrations locales varient trop rapidement. Ce modèle devrait dans le futur être comparé à des simulations de type Monte Carlo.
- Les connaissances acquises dans le chapitre 2 nous ont ensuite conduit à développer un nouveau formalisme de dynamique d'amas, qui présente trois différences majeures avec le formalisme classique : 1) la probabilité de rencontre de deux amas est calculée en supposant qu'ils effectuent tous deux une marche aléatoire ; 2) une nouvelle population d'amas a été introduite, qui modélise deux amas proches l'un de l'autre. En plus d'introduire une partie des corrélations spatiales dans ce formalisme, cet ajout devrait faire apparaître des chemins de réaction jusque-là inaccessibles (*e.g.* réactions partielles) ; 3) enfin les couplages de flux entre cellules adjacentes ont été introduits pour le développement d'une dynamique d'amas hétérogène. Ils résultent de la somme des flux de migration et des flux de dissociation entre ces cellules. Cette partie de nos travaux est pour l'instant encore à l'état d'ébauche, et le formalisme devra dans le futur être testé et validé en le comparant

à d'autres méthodes de modélisation.

Après avoir discuté les propriétés et les effets des petits amas de lacunes et solutés interstitiels ("petits" désignant les amas de quelques constituants, voire quelques dizaines au plus), nous nous sommes penchés sur les amas de taille supérieure, typiquement plusieurs milliers ou dizaines de milliers de constituants. Une approche aussi détaillée que celle adoptée jusqu'ici n'est pas réalisable pour ces amas, et il faut donc envisager d'autres méthodes, que nous présentons sur l'exemple des cavités (amas de lacunes) dans le fer-$\alpha$.

# Chapitre 4

# Modélisation de la formation et de l'évolution des cavités à l'échelle atomique

Dans les deux premiers chapitres de cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermodynamiques et cinétiques de petits amas. Nous nous sommes en particulier appliqués à proposer une définition, sinon rigoureuse du moins justifiée, d'un amas et de ses propriétés. Nous avons également développé et coordonné un ensemble de méthodes de physique statistiques qui permettent de caractériser ces amas. En l'état, ces méthodes ne sont applicables que pour des amas relativement petits (quelques centaines de constituants pour les calculs d'énergie libre, et quelques constituants pour l'évaluation des coefficients de transport). Comment peut-on traiter les amas de tailles plus importantes ? En posant cette question, nous pensons notamment aux cavités, qui sont d'une importance fondamentale, tant sur le plan théorique que sur les conséquences qu'elles engendrent à l'échelle industrielle. Il apparaissait donc intéressant de se pencher sur cette question, et de chercher à déterminer dans quelle mesure le savoir accumulé sur les petits amas pouvait profiter à la caractérisation des amas de quelques milliers de constituants. Deux autres points sont venus s'ajouter à cet intérêt théorique et méthodologique : d'une part l'Hamiltonien développé au chapitre 1 permettait a priori d'estimer les propriétés thermodynamiques des cavités puisque, malgré sa simplicité, il donnait des énergies de surface en assez bon accord avec les calculs DFT ; d'autre part, une étude expérimentale visant à observer des cavités dans le fer-$\alpha$ en microscopie électronique en transmission (MET) lors d'un recuit était possible. Ce court paragraphe visait simplement à préciser le contexte dans lequel cette étude des cavités a été menée, et donc à justifier la présence de ce chapitre dans ce mémoire de nos travaux.

Dans un cristal, l'énergie de cohésion maintient les atomes ensemble dans une structure cristallographique particulière, qui fixe les nombres de coordinence au $\lambda^{ièmes}$ voisins $z_\lambda$. Considérons un alliage binaire $AB$ avec une tendance à la démixtion. Les atomes $(A)$ sont donc déstabilisés énergétiquement lorsque leurs voisins sont des atomes de type $(B)$. Il s'ensuit que les interfaces entre deux milieux semi-infinis ($A$ pur et $B$ pur) les plus favorables sur le plan énergétique seront celles de bas indices cristallographiques, *i.e.* celles pour lesquelles le moins de liaisons $A-B$ sont créées. Ainsi, si l'on considère un amas d'atomes $B$ plongé dans une matrice de $A$, l'amas adoptera une forme facettée selon les plans de bas indices cristallographiques, forme qui est plus stable d'un point de vue énergétique qu'une sphère. Par rapport à une sphère, ces formes facettées ont évidemment un rapport surface/volume plus important mais l'anisotropie des énergies d'interface leur permet de réduire tout de même l'énergie globale de l'interface. La forme d'équilibre de l'amas est donc celle qui minimise l'énergie de surface totale du système.

Comme cela a été expliqué au chapitre 1, un métal en équilibre avec le vide peut être traité comme un alliage binaire Fe-$V$ avec une tendance à la démixtion. Les cavités n'étant rien d'autre qu'une agglomération de lacunes, leur forme d'équilibre sera donc dictée par les énergies de surface du métal. De ce point de vue là, l'étude des cavités se recoupe naturellement avec la physique des surfaces, et bénéficie donc d'une littérature riche et abondante. Dans ce chapitre nous cherchons à caractériser les cavités à l'échelle atomique. Dans ce but, nous comparons tout d'abord les formes d'équilibre obtenues par la construction de Wulff, les simulations Monte Carlo et observées en MET (Sec. 4.3.1). Ensuite, les LTE ont été appliqués au calcul de concentrations de défauts en surface, afin de détecter un éventuel changement de forme avec la température (Sec. 4.3.2). Puis, nous nous sommes intéressés aux effets de taille finie, et notamment aux écarts à la construction de Wulff qui sont dus à l'existence d'un réseau d'atomes discret (Sec. 4.3.3). Enfin, la caractérisation cinétique des cavités a été abordée de manière plus qualitative, et s'est principalement intéressée à expliquer, via les simulations AKMC, les mécanismes de coagulation (Sec. 4.4.1), de migration (Sec. 4.4.2) et de dissolution (Sec. 4.4.3) d'une cavité.

## 4.1 Étude bibliographique

### 4.1.1 Énergies de surface dans le fer pur

Les mesures d'énergies libres de surfaces sont difficiles à réaliser expérimentalement. En 1977, Tyson *et al.* [300] proposent de déduire l'énergie d'interface solide/vapeur à partir des énergies d'interface liquide/vapeur, qui elles sont mesurées avec une plus grande précision. Un modèle thermodynamique permet d'obtenir, à la température de fusion du solide ($T_{fusion}$ = 1811 K pour le fer), la relation suivante : $\gamma_{SV} = 1.18\gamma_{LV}$. La variation de $\gamma_{SV}$ avec la température est alors déduite d'une estimation de l'entropie de surface. Pour le fer, les auteurs obtiennent : $\gamma_{SV}(T = 0K) = 2.41\ J/m^2$ et $\gamma_{SV}(T = 1811K) = 2.12\ J/m^2$.

Une autre manière de mesurer les énergies de surface (*i.e.* d'interface vide/matrice) consiste à s'appuyer sur la construction de Wulff. Cette méthode ne donne accès qu'à des rapports d'énergie de surface, qui sont proportionnels aux rapports des distances qui séparent les surfaces concernées du centre de l'objet convexe étudié. L'objet en question peut être soit une cavité [49, 50], soit un cristal (en général déposé sur un substrat) [91, 131], car ces deux types d'objets font intervenir les mêmes énergies de surface $\gamma$. Naturellement, cette méthode n'a de sens que dans le cas où le système étudié présente des énergies d'interface anisotropes, ce qui est clairement le cas pour le fer, par exemple en regardant le travail de Sundquist [283] (*cf.* Fig. 4.1). Ce dernier a maintenu des particules de fer micrométriques en surface d'un substrat de BeO et sous atmosphère d'hydrogène, de manière à ce qu'elles puissent s'agglomérer et former des cristaux de fer supportés par le substrat. Les particules de fer de la Fig. 4.1 ne permettent pas de calculer les rapports d'énergie de surface, car *a priori* elles ne sont pas à l'équilibre : elles n'ont pas toutes la même forme et semblent légèrement désorientées les unes par rapport aux autres, ce qui peut faire penser à des interfaces en terrasses, plutôt que des interfaces planes.

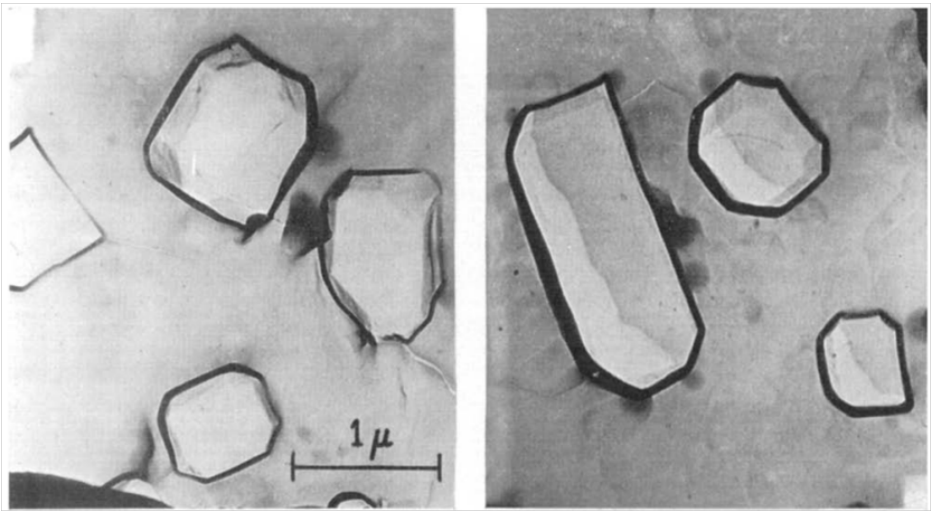



FIGURE 4.1 – Particules de fer déposées sur un substrat de BeO et équilibrées à $T$ = 1123 K pendant 100 heures sous atmosphère d'hydrogène. Ces clichés montrent parfaitement le facettage des particules, ce qui démontre l'anisotropie des énergies de surface du fer. Figure reproduite d'après la Réf. [283].

Avec cette méthode, les rapports de $\gamma$ se résument donc à des mesures de distances, effectuées par exemples par microscopie électronique en transmission ou microscopie électronique à balayage. Le succès de cette méthode dépend de la précision des mesures, car les rapports d'énergies de surfaces varient typiquement entre 0.90 et 1.10. La mise à l'équilibre de l'objet nécessite une certaine mobilité des facettes, qui est potentiellement limitée par la difficulté (d'un point de vue cinétique) de créer de nouvelles surfaces. Ainsi, il vaut mieux étudier de petits objets (pour s'assurer qu'ils adoptent bien leur forme d'équilibre), ce qui se fait aux dépends de la précision des mesures de rapports de distances, précision qui est typiquement de l'ordre de $\pm 0.05$ en relatif [49, 50]. Ainsi, la hiérarchie des différentes énergies de surfaces est souvent difficile à établir sans ambiguïté. Néanmoins, ces observations apportent des informations qualitatives très intéressantes puisqu'elles permettent de connaître les surfaces prédominantes dans la construction de Wulff, donc celles de plus basse énergie. Pour les cavités, il faut cependant s'assurer que celles-ci n'interagissent pas avec une ou plusieurs dislocations, car alors leur forme s'en trouverait probablement modifiée.

Au vu des difficultés expérimentales, il semble que le recours aux outils de modélisation s'avère nécessaire. Pour cela, il y a deux approches possibles : la première consiste à travailler sur les amas de lacunes dans la matrice, et d'essayer d'inférer la forme d'équilibre d'amas plus gros, ce qui apporte également de nombreuses informations thermodynamiques sur la germination et la croissance de ces objets [22, 157] ; la seconde est plus directe, puisqu'elle consiste à calculer, en DFT [32, 188, 157] ou à l'aide d'un potentiel d'interaction [45], l'énergie d'une surface d'orientation donnée. Ces données calculées pour le fer-$\alpha$ sont résumées dans le Tableau 4.1. Les différents auteurs s'accordent pour dire que les surfaces $\{110\}$ sont les plus stables, et qu'ensuite viennent les surfaces $\{100\}$. À $T$ = 0 K, l'estimation expérimentale de l'énergie de surface mesurée par Tyson *et al.* (qui ne prend pas en compte l'anisotropie des énergies de surface) est tout à fait comparable à ces résultats théoriques [300].

| | $\gamma$ -$[J/m^2]$ | $\gamma_{hkl}/\gamma_{110}$ | $\sigma$ -$[eV/at]$ | $\sigma_{hkl}/\sigma_{110}$ | Référence |
|---|---|---|---|---|---|
| $\{110\}$ | 2.37 | 1.00 | 0.85 | 1.00 | [32] |
| $\{100\}$ | 2.47 | 1.04 | 1.25 | 1.47 | [32] |
| $\{211\}$ | 2.50 | 1.05 | 1.57 | 1.85 | [32] |
| $\{310\}$ | 2.53 | 1.07 | 2.03 | 2.39 | [32] |
| $\{111\}$ | 2.58 | 1.09 | 2.26 | 2.66 | [32] |
| $\{321\}$ | 2.59 | 1.09 | 2.45 | 2.88 | [32] |
| $\{210\}$ | 2.60 | 1.10 | 2.89 | 3.40 | [32] |
| $\{110\}$ | 2.69 | 1.00 | 0.97 | 1.00 | [188] |
| $\{100\}$ | 2.85 | 1.06 | 1.45 | 1.50 | [188] |
| $\{211\}$ | 2.94 | 1.09 | 1.83 | 1.90 | [188] |
| $\{111\}$ | 3.06 | 1.14 | 2.69 | 2.79 | [188] |
| $\{110\}$ | 2.45 | 1.00 | 0.86 | 1.00 | [157] |
| $\{100\}$ | 2.58 | 1.05 | 1.29 | 1.50 | [157] |
| $\{100\}$ | 2.18 | - | - | - | [215] |
| $\{110\}$ | 2.36 | 1.00 | 0.85 | 1.00 | [45] |
| $\{100\}$ | 2.46 | 1.04 | 1.25 | 1.48 | [45] |
| $\{111\}$ | 2.66 | 1.13 | 2.34 | 2.76 | [45] |

TABLE 4.1 – Compilation de quelques valeurs d'énergies de surfaces obtenues en DFT et en potentiels empirique (EAM)

### 4.1.2 Effets de taille finie sur la construction de Wulff

La construction de Wulff est une méthode qui donne, dans l'espace continu, la forme d'équilibre d'une particule en fonction des énergies d'interface, et ce indépendamment de la taille de la particule (*cf.* § 4.2 pour plus de détails). Pour une particule constituée d'un seul type d'atome, cette méthode de prédiction est fiable pour des particules de quelques centaines d'atomes et plus [1] [253]. Des effets de taille finie apparaissent pour des particules plus petites, car les énergies de bords (atomes qui se trouvent à l'intersection entre deux surfaces) et de coins (atomes qui se trouvent à l'intersection de trois surfaces) créent un surplus d'énergie qui n'est pas négligeable dans l'évaluation de l'énergie totale de

1. Ce n'est plus le cas pour les particules multi-composants car alors, un degré de liberté supplémentaire apparaît car une ou plusieurs espèces peuvent ségréger à la surface [253].

surface (*e.g.* [29, 126, 200]). Rappelons que la forme facettée d'une particule résulte du fait que, d'un point de vue énergétique, la particule a intérêt à augmenter sa surface (à volume donné) pour réduire son énergie totale de surface. Pour les plus petites tailles, la forme d'équilibre peut d'ailleurs être dictée par l'énergie de bord, et non pas par l'énergie de surface [159]. Dans cette optique nous présentons ici un peu plus en détail le travail de Marks, qui s'est intéressé à ce type d'effet de taille finie sur la construction de Wulff dans les cristaux FCC [201]. Sa démarche consiste à calculer, en fonction de un ou plusieurs paramètres dimensionnels, la longueur des bords, les surfaces et le volume correspondants. Il suffit alors de minimiser, à nombre total d'atomes fixé, l'énergie de surface totale par rapport aux paramètres dimensionnels. Ces paramètres dimensionnels sont fonction de la forme de Wulff attendue. Il y en a 2 dans le travail de Marks, qui sont des longueurs ($n$ et $m$ sur la Fig. 4.2a). Il faudrait en théorie les discrétiser en nombres d'atomes, mais en pratique, elles sont traitées comme des variables continues pour faciliter l'analyse. À cette procédure, il faut nécessairement associer un modèle énergétique permettant de calculer les énergies de volume, de surface, de bords et de coins. Au final, le modèle permet de calculer, pour un nombre $N$ d'atomes donné, la proportion de chacune des deux surfaces (Fig. 4.2b). On voit que les proportions des surfaces $\{100\}$ et $\{111\}$ convergent vers des constantes aux grandes tailles, tandis que la proportion des atomes appartenant aux bords tend vers 0. Pour $N \leq 10^4$ (ce qui correspond à une particule de l'ordre de 10 nm), il y a une inversion de la surface prépondérante par rapport à la prédiction de Wulff, car les effets de bords sont non-négligeables pour ces tailles. Bien sûr, l'aspect quantitatif de ces résultats est fonction du modèle énergétique utilisé, mais quantitativement, on comprend bien que les petites particules ne suivront pas nécessairement la construction de Wulff.

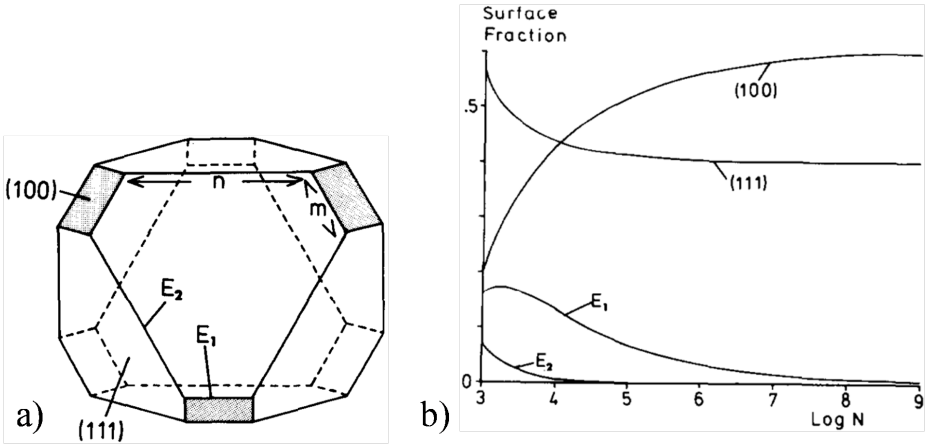



FIGURE 4.2 – a) Forme de Wulff attendue pour un cristal FCC dont les plans d'énergie de surface minimale appartiennent aux familles $\{111\}$ et $\{100\}$. Les paramètres $n$ et $m$ sont des longueurs à partir desquelles toutes les autres dimensions de la particules sont exprimées. $E_1$ et $E_2$ désignent respectivement deux types de bords différents ; b) Variation de la proportion de chaque surface en fonction de la taille (en nombre d'atomes $N$) de la particule. Figures reproduites d'après la Réf. [201].

### 4.1.3 Modificateurs des énergies de surface : effets de température

Jusqu'à présent les énergies de surface ont été considérées comme constantes (excepté pour le travail de Tyson *et al.* [300], où une entropie de surface a été brièvement mentionnée). En réalité les énergies de surface peuvent varier à cause de la température (stabilisation par entropie), de l'environnement chimique des surfaces considérées (ségrégation d'impuretés) ou encore des effets de contraintes locales.

Il est bien connu qu'une élévation de température diminue l'anisotropie des énergies de surface, si bien que proche du point de fusion du système, les cavités (ou particules) perdent leur facettage et deviennent sphériques. Ceci est dû au fait qu'à partir d'une certaine température, la contribution de l'entropie de configuration à l'énergie libre de surface devient prépondérante face à la contribution énergétique. Si l'énergie libre se résume à la contribution de l'entropie de configuration et si l'on suppose que celle-ci est indépendante de l'orientation de la surface considérée, on comprend que les énergies de surface deviennent alors isotropes. Le calcul des énergies libres de surface à des températures intermédiaires où les contributions énergétiques et entropiques sont d'amplitudes comparables nécessite d'être précis, et peut être mené analytiquement en utilisant diverses méthodes de physique statistique : BW [51], CVM [276] ou LTE [12, 136, 179, 51]. Pour ces références, l'objectif était d'obtenir les énergies libres d'interface entre deux phases, pour différentes orientations de l'interface. Sluiter *et al.* montrent qu'en général, il y a toute une région en température où les énergies de surface ne sont pas modifiées par la prise en compte de l'entropie de configuration, puis que les énergies de surfaces décroissent et finissent par avoir des valeurs identiques pour $T \gtrsim 350$ K [276]. Il peut cependant exister des orientations d'interfaces où la décroissance d'énergie de surface est observée dès que la température devient strictement positive. Les variations d'énergies de surfaces calculées dans ce cas sont importantes, quasiment un ordre de grandeur entre $T$ = 0 K et $T$ = 600 K. Comme le soulignent Le Bouar *et al.*, les LTE donnent des expressions analytiques qui permettent de comprendre exactement la source physique de la stabilisation d'une interface donnée, tandis que la CVM ne donne que la valeur numérique de l'énergie d'interface [179]. En revanche, l'utilisation des LTE peut s'avérer délicate, voire impossible dans certains cas particuliers [51], et il est donc indispensable de discuter les conditions de validité et la convergence du LTE [179].

Pour réaliser ces calculs, il faut connaître l'énergie nécessaire à la création de défauts, typiquement un adatome, une adlacune, ou des amas de ces deux types de défauts. Dans le cas du fer, les énergies de formation de ces défauts ont été estimées en dynamique moléculaire avec différents potentiels interatomiques, et une partie de ces résultats est rassemblée dans le Tableau 4.2. Il semble donc que les défauts de surface majoritaires sont des adlacunes.

| Surface | $E^f(ad\mathrm{Fe})$ - $[eV]$ | $E^f(adV)$ - $[eV]$ |
|---|---|---|
| $\{110\}$ | 3.26 [315] ; 3.52 [46] | 0.70 [317] ; 1.65$^c$ [317] |
| $\{100\}$ | 3.70 [316] | 0.56 [316] |
| $\{111\}$ | 4.19$^a$ [316] ; 3.27$^b$ [316] | 0.08 [316] ; -0.02 [325] ; 0.85$^c$ [325] |

TABLE 4.2 – Énergies de formation de défauts de surface, adatomes de fer ($ad$Fe) et adlacunes ($adV$) calculées à partir de potentiels semi-empiriques de type EAM ou MEAM. $a, b$ : il existe deux positions inéquivalentes pour créer un adatome de fer sur une surface de type $\{111\}$. $c$ : ces valeurs correspondent à l'énergie de formation d'une lacune non pas sur la surface de fer, mais sur le plan atomique suivant, *i.e.* le plan d'atomes de fer qui se trouve juste en-dessous de la surface. À titre indicatif, les énergies de formation de lacunes dans le volume sont données, et sont inférieures aux valeurs DFT (*cf.* § 1.4.2.2) : $E^f(V) = 1.86$ eV [317, 316] et $E^f(V) = 1.80$ eV [325].

Nous n'avons pas connaissance de calculs théoriques d'énergies de liaison entre ces défauts de surface dans le fer, mais des résultats expérimentaux existent, déduits d'expériences de croissance d'îlots de fer en surface. Les données sont tout de même très dispersées puisque l'énergie de liaison entre deux adatomes

de fer varie entre 0.23 eV et 1.23 eV [279, 247, 78].

### 4.1.4 Modificateurs des énergies de surface : effets de l'environnement chimique

Venons-en maintenant à un autre modificateur potentiel des énergies de surface : l'environnement chimique de l'objet étudié. Il s'avère que théoriquement, les cavités ne sont pas les amas de lacunes stables dans un matériau pur irradié, mais que ces lacunes auraient plutôt tendance à former des tétraèdres de fautes d'empilement ou encore des boucles [335]. La création de cavités peut être due à des piégeage cinétiques ou alors favorisée par la présence d'impuretés dans le métal, par exemple l'oxygène dont l'adsorption sur les parois de la cavité permettrait de réduire l'énergie de surface et donc de stabiliser les cavités [335]. Si les impuretés affectent les énergies de surface de manière aussi significative, il n'y a *a priori* pas de raison que ce phénomène ait une amplitude identique pour chacune des différentes orientations de surface. De cette façon, on peut s'attendre à une variation de la forme d'équilibre des cavités en fonction des impuretés présentes dans le matériau, et de leurs concentrations respectives. Cette variation de la forme d'équilibre a été très nettement observée expérimentalement, par exemple par El Bouayadi *et al.* dans des échantillons de sillicium irradiés à l'hélium (*cf.* Fig. 4.3) [81] ou encore pour des nanoparticules de cuivre plongées dans différents mélanges de gaz [117]. Cette dernière étude montre notamment que ces changements forme sont réversibles, et sont bien dus à une force motrice thermodynamique.

Un cas bien connu et largement traité puisqu'il est d'une importance capitale pour les matériaux sous irradiation, est la création de bulles d'hélium, à savoir d'atomes d'hélium qui forment un gaz à l'intérieur d'une cavité et ainsi stabilisent celle-ci [152]. Ce mécanisme favorise la germination et la croissance de ces bulles, conduisant ainsi aux phénomènes de gonflement sous irradiation.

Comme cela a été mentionné au chapitre 2, il existe de nombreuses preuves expérimentales de ségrégations d'équilibre de solutés interstitiels (C, N, O et S) aux surfaces de fer [248, 241, 110, 292, 111, 308]. On peut donc s'attendre à ce que la présence de ces solutés dans le matériau ait une influence importante sur la forme d'équilibre des cavités dans le fer. À notre connaissance, il n'y a pas eu d'étude spécifique de changement de forme des cavités en fonction de la concentration de solutés interstitiels dans le fer, ce qui tient aux difficultés expérimentales. D'un point de vue modélisation, des calculs DFT d'énergie de d'adsorption d'oxygène (*e.g.* [33, 289]) et de carbone (*e.g.* [146]) sur des surfaces de fer de différentes orientations ont été menés. Ces énergies d'adsorption, et donc l'impact de l'adsorption des solutés sur l'énergie effective de surface, dépendent du taux de recouvrement de la surface, ainsi que de la structure des atomes de soluté. Pour un taux de recouvrement donné, il existe des différences significatives d'énergies d'adsorption de solutés en fonction de l'orientation de surface, *e.g.* environ 1.50 eV par atome d'oxygène pour l'adsorption de O sur une surface $(100)$ ou $(110)$ [33]. La variation de ces différences d'énergies d'adsorption en fonction des orientations de surfaces indique que l'on peut s'attendre à des changement de forme des cavités dans le fer en fonction des potentiels chimiques de solutés.

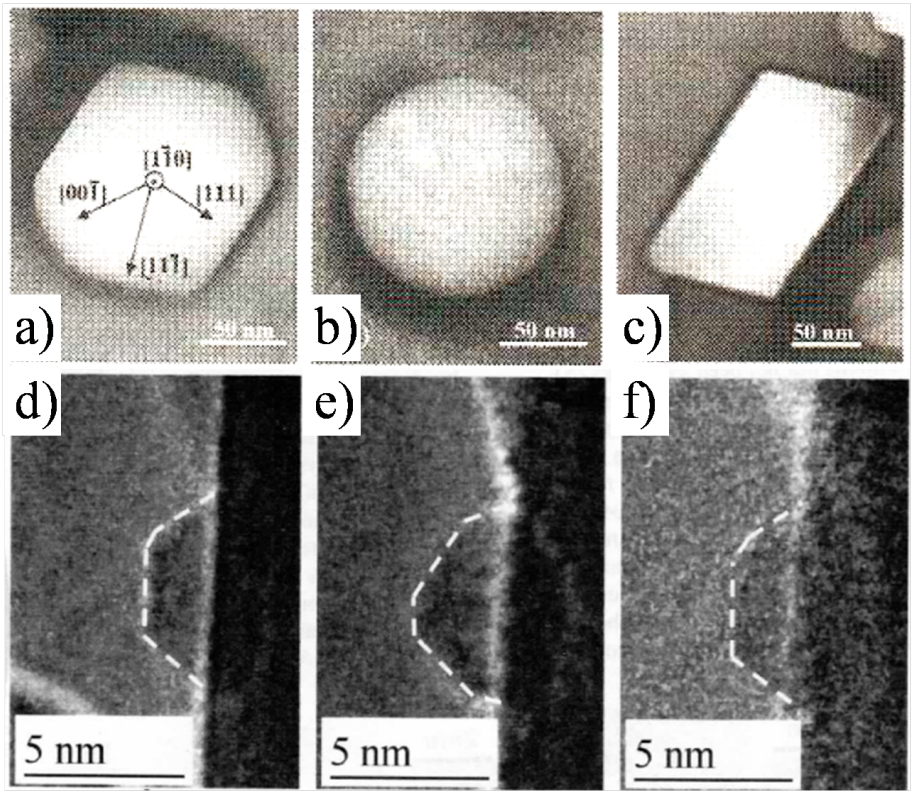



FIGURE 4.3 – a,b,c) Modification de la forme d'équilibre de cavités dans le silicium en fonction de la proportion d'impuretés métalliques chimisorbées : a) silicium pur ; b) chimisorption de Ni ou Au sur 4% de la surface de la cavité ; c) chimisorption de Pt sur environ 70% de la surface de la cavité. Figures a), b) et c) reproduites d'après la Réf. [81]. d,e,f) Observation en microscopie électronique en transmission d'un changement de forme réversible d'une nanoparticule de cuivre déposée sur un substrat ZnO en fonction de l'environnement gazeux : d) $H_2$ ; e) mélange $H_2/H_2O$ (3 :1) ; f) de nouveau $H_2$. Figures d), e) et f) reproduites d'après la Réf. [117].

### 4.1.5 Cinétiques d'évolution des particules

Herring affirme que la forme des cristaux est pour beaucoup liée à la compétition entre différents mécanismes de transport qui ont lieu durant la croissance [128]. Ainsi, la forme qui est observée pour un objet (cavité ou particule) peut être celle d'un état métastable, en particulier pour les gros objets. Pour les petits objets, le changement de forme requiert le déplacement d'un petit nombre d'atomes sur des distances relativement courtes, et il est donc probable que l'objet parvienne à adopter sa forme d'équilibre, c'est-à-dire celle prédite par la construction de Wulff. En plus de connaître cette dernière, il apparaît donc nécessaire d'évaluer un certain nombre de paramètres cinétiques afin de comprendre (et peut être prédire) la forme d'un objet et l'évolution d'une microstructure donnée. Par exemple, il est possible que sous irradiation (*i.e.* lors de la formation des cavités) les échanges balistiques puissent modifier la forme stationnaire d'un précipité ou d'une cavité [23].

En 1988, Perryman *et al.* discutent la croissance et la mobilité des cavités d'un point de vue théorique [246]. La mobilité d'une cavité dans une direction donnée requiert le transport d'atomes depuis l'avant vers l'arrière de la cavité. Il y a donc trois mécanismes possibles pour expliquer cette mobilité :

– les atomes peuvent migrer à travers la cavité, au sein de la vapeur, perdant ainsi leur cohésion avec les autres atomes (transport en phase vapeur) ;
– les atomes peuvent migrer dans le volume du solide, aux alentours de la cavité (transport en volume). C'est ce mécanisme de diffusion qui est sous-jacent au fameux modèle de Binder et Stauffer, qui suppose que la migration d'une cavité est proportionnelle à $D_V r^{-4/3}$, où $D_V$ est le coefficient de diffusion d'un monomère de lacune en volume, et $r$ est le rayon de la cavité [31].
– les atomes peuvent migrer sur la surface de la cavité, en créant des adatomes de fer ou des adlacunes au niveau du plan d'interface vide/matrice (transport en surface). Ce mécanisme de diffusion donne une variation du coefficient de diffusion avec la taille qui est semblable à celle du modèle de Binder et Stauffer, sauf que ce n'est pas $D_V$ qui intervient mais un coefficient lié à l'énergie de migration d'un défaut en surface (*e.g.* [56]) ;

Selon eux, le mécanisme de migration en surface est le plus probable [246]. Le transport en phase vapeur est *a priori* négligeable à cause de la haute énergie de sublimation des atomes de la matrice. La migration des atomes en volume est très inefficace du point de vue de la mobilité de la cavité car statistiquement, seul un petit nombre d'atomes du volume initialement à l'avant de la cavité parviendront à rejoindre l'arrière de la cavité. Pour d'autres auteurs (*e.g.* [42]) les mécanismes de transport en volume et transport en volume sont tous les deux probables, en fonction des paramètres cinétiques de l'objet étudié et de son environnement.

Lorsque les cavités sont facettées, la migration en surface présente deux aspects : le premier est la migration d'un défaut (adatome ou adlacune) le long de la surface, ce qui créé des fluctuations locales de concentrations de défauts ; le second, sans lequel il n'y aurait pas de flux net de cavités, correspond à la création d'une marche ou d'un îlot sur une surface existante. En grossissant, cet îlot génère une nouvelle surface, comme si celle-ci avait été déplacée d'un endroit à l'autre de la cavité. Ce mécanisme de nucléation de bord est *a priori* l'étape limitante de la diffusion d'une cavité, du moins pour celles de rayon supérieur à $\sim 6$ nm [246, 7]. Pour décrire ces phénomènes, Ehrlich et Schwoebel ont introduit, une barrière de migration qu'un défaut doit franchir lorsqu'il rencontre un bord [79, 266]. Ce mécanisme est également limitant pour les cinétiques de changement de formes (à volume constant) de cavités ou de précipités facettés [226]. Comme pour le cas de la diffusion, le système doit créer de nouvelles surfaces et ainsi passer par un état instable avant de retrouver une forme d'équilibre thermodynamiquement favorable. Rohrer *et al.* concluent que les cristaux de plus de quelques nanomètres de diamètre seront très probablement piégés dans une configuration métastable et n'atteindront leur forme d'équilibre que sur des temps très longs [226, 254, 65]. Cette affirmation peut cependant être nuancée dans deux cas où bords et décrochements sont en quantités suffisante pour que la diffusion de surface devienne le facteur limitant de l'évolution de la forme de l'objet [148] :
– si l'objet rencontre une dislocation, un décrochement va se créer en surface à partir duquel les adatomes ou adlacunes pourront s'agglomérer et former une nouvelle surface ;
– à haute température, la concentration de défauts de surface augmente (stabilisés par l'entropie de configuration) et les interfaces deviennent plus rugueuses, ce qui implique qu'il y a de nombreux décrochements et que la nucléation de rebords et de nouvelles surfaces par fluctuation locale de concentration de défauts devient alors plus probable.

Perryman *et al.* proposent également un scénario de croissance des cavités, basé sur leurs estimations des mécanismes de migration prépondérants en fonction de la taille et de la composition des cavités [246]. Initialement, les cavités sont petites et remplies de gaz (sans gaz, la nucléation des cavités est peu probable). La présence du gaz rend ces cavités immobiles, et elles croissent donc par acceptation de monomère de lacunes. Lorsqu'elles atteignent une certaines taille, ces cavités deviennent mobiles, ce qui

leur permet de coalescer avec d'autres cavités. Puis, la migration des grosses cavités devient très faible, car elle est limitée par la création de rebords, qui est peu probable. Les cavités continuent alors de grossir soit par acceptation de monomères (mûrissement d'Ostwald), soit par coalescence avec des cavités de taille inférieure qui elles sont mobiles.

### 4.1.6 Diffusion de surface

D'après le paragraphe précédent, on comprend que les propriétés cinétiques des cavités seront intimement liées aux propriétés de diffusion de surface. La première observation atomique de diffusion d'un adatome de tungstène en surface a été réalisée en 1966 par Ehrlich et Hudda, en utilisant un microscope à effet de champ [79]. Pour les matériaux BCC, le tungstène est resté l'un des matériaux modèles abondamment étudiés pour comprendre la diffusion de surface (*e.g.* Fe/W(110) [310]). Cependant, suite aux travaux de Stroscio sur les îlots de fer, la surface $(100)$ du fer est également devenue un matériau modèle largement étudié [280]. La diffusion d'adatomes en surface constitue un champ de recherche très actif, et de nombreuses revues ont été publiées au fil des ans, *e.g.* [298, 267, 40]. Expérimentalement, il est très difficile d'avoir accès aux mécanismes de diffusion en surface, et la majorité des mesures sont indirectes : par exemple, les barrières de migration au niveau d'un bord peuvent être calculées en ajustant des simulations Monte Carlo pour reproduire les densités d'îlots de fer observées en surface d'un échantillon [7]. D'un point de vue modélisation, la majorité des études de migration en surface des échantillons de fer ont été réalisées en dynamique moléculaire.

Les coefficients de diffusion d'adatomes de fer en surface peuvent être obtenus lors d'expériences de croissance d'un cristal par homo-épitaxie [280]. À basse température, pour un taux de recouvrement de surface faible, la taille des îlots de fer évolue par un mécanisme de croissance, *i.e.* l'incorporation d'adatomes. Il est alors possible d'établir un lien direct entre le coefficient de diffusion des adatomes de fer et la densité d'îlots, celle-ci étant mesurée lors des expériences. À haute température, le régime de coalescence est atteint et le lien avec les mécanismes atomiques n'est plus aussi direct. Une autre approche est de mesurer les taux de décroissance des cavités qui intersectent une surface de l'échantillon. Dans le cuivre, il a été observé que ces cavités en surface de l'échantillon disparaissent beaucoup plus rapidement que celles du volume au cours d'un recuit [37]. Les auteurs expliquent ces cinétiques de décroissance rapide par la diffusion de défauts en surface de l'échantillon. Il est également possible d'étudier, avec le même formalisme théorique, les cinétiques de décroissance de particules supportées par une surface [235]. Malheureusement, nous n'avons pas connaissance de telles expériences réalisées dans le fer-$\alpha$.

Chamati *et al.* [45] se sont intéressés à la diffusion d'un adatome de fer sur la surface $(100)$ du fer BCC par simulation de dynamique moléculaire (MD). Trois mécanismes de diffusion des adatomes de fer sont proposés et présentent tous un comportement arrhénien avec la température. Ils sont schématisés sur la Fig. 4.4.

- l'échange diagonal (mécanisme favorisé d'environ 1 à 2 ordres de grandeur sur le coefficient de diffusion en fonction de la température) consiste à ce que l'adatome prennent la place d'un atome de la surface, tandis que ce dernier devient adatome. Les directions de déplacement des deux atomes impliqués sont parallèles. On peut imaginer que ce mécanisme se déroule en une ou deux étapes successives ;
- Si les directions de déplacement des deux atomes impliqués dans le mécanisme précédent ne sont pas parallèles, le mécanisme est dit non-diagonal (ou zig-zag) ;

– Le saut direct correspond à un saut vers le site de surface le plus proche, à savoir un saut d'une distance $4^{ème}$ nn dans les notations de la Fig. 1.5.

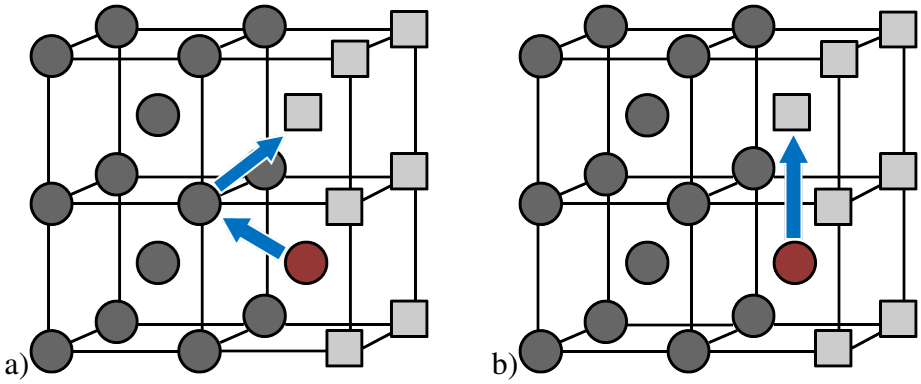



FIGURE 4.4 – Mécanismes de saut pour les adatomes de fer sur la surface (100) : a) zigzag et b) échange direct $2^{nd}$ nn.

Les résultats expérimentaux et numériques de migration d'un adatome de fer sur la surface $(100)$ du fer BCC sont résumés dans le Tableau 4.3.

| Technique (mécanisme) | Surface | $E_m\,(ad\mathrm{Fe})$ $[eV]$ | $D_0\,(ad\mathrm{Fe})$ $[cm^2/s]$ | Intervalle de température - $[K]$ | Référence |
|---|---|---|---|---|---|
| STM + RHEED | $\{100\}$ | 0.45 $\pm$0.04 | 0.72 $\times 10^{-3}$ | 290 - 520 | [280, 279] |
| STM + RHEED | $\{100\}$ | 0.37 | - | 300 - 450 | [78] |
| GASFI | $\{100\}$ | 0.485$\pm$0.05 | 1.83$\times 10^{-4}$ | 300 - 470 | [247] |
| MD (Diagonal) | $\{100\}$ | 0.66 | 113$\times 10^{-3}$ | 600 - 950 | [45] |
| NEB (Diagonal) | $\{100\}$ | 0.60 | - | 0 | [45] |
| MD (Diagonal) | $\{100\}$ | 0.43 | - | 580 - 930 | [316] |
| MD (Direct $2^{ème}$ nn) | $\{100\}$ | 0.92 | 206$\times 10^{-3}$ | 600 - 950 | [45] |
| NEB (Direct $2^{ème}$ nn) | $\{100\}$ | 0.84 | - | 0 | [45] |
| MD (zig-zag) | $\{100\}$ | 0.99 | 306$\times 10^{-3}$ | 650 - 900 | [45] |
| NEB (zig-zag) | $\{100\}$ | 0.97 | - | 0 | [45] |
| MD (Direct $1^{er}$ nn) | $\{110\}$ | 0.40 | 0.00127 | 440 - 700 | [46] |
| NEB (Direct $1^{er}$ nn) | $\{110\}$ | 0.24 | - | 0 | [315] |
| MD (Direct $1^{er}$ nn) | $\{110\}$ | 0.20 | - | 300 - 580 | [316] |
| NEB (Direct $3^{ème}$ nn) | $\{111\}$ | 0.97 | - | 0 | [316] |
| NEB (zig-zag) | $\{111\}$ | 0.90 | - | 0 | [316] |
| MD (zig-zag) | $\{111\}$ | 0.81 | - | 650 - 1040 | [316] |

TABLE 4.3 – Compilation des coefficients de diffusion d'un adatome de fer sur une surface de type $\{100\}$, $\{110\}$ ou $\{111\}$ de fer BCC. STM : scanning tunneling microscopy ; RHEED : reflection high-energy electron diffraction ; GASFI : grazing-angle scattering of fast ions ; NEB : nudged elastic band (calcul statique de l'énergie de migration associée au mécanisme de diffusion) ; MD : le coefficient de diffusion est mesuré au cours de la simulation par la formule d'Einstein (Eq. 2.16).

Les écarts entre expériences et simulations pourraient provenir des points suivants :
- le potentiel EAM de Chamati *et al.* [45] sous-estime l'énergie d'activation de la migration du fer en volume de 0.45 eV ;
- les mesures expérimentales dépendent de la définition de la taille critique de germination qui n'est pas bien définie ;
- l'ajustement entre $D_0\,(ad\mathrm{Fe})$ et $E_m\,(ad\mathrm{Fe})$ est très sensible aux incertitudes de mesures, et il n'est pas fait dans la même gamme de températures entre expériences et simulations ;
- Amar *et al.* [7] ont réinterprété les données de Stroscio *et al.* [280, 279] et trouvent des valeurs de $D_0\,(ad\mathrm{Fe})$ et $E_m\,(ad\mathrm{Fe})$ plus faibles que celles mentionnées ci-dessus.

Les autres orientations de surfaces du fer n'ont été étudiées que dans le cadre de simulations numériques.

Pour les surfaces $\{110\}$, le mécanisme de migration des adatomes de fer le plus probable est le même que pour les atomes de volume, à savoir un saut $3^{ème}$ nn vers un site de surface, comme cela est schématisé sur la Fig. 4.5.

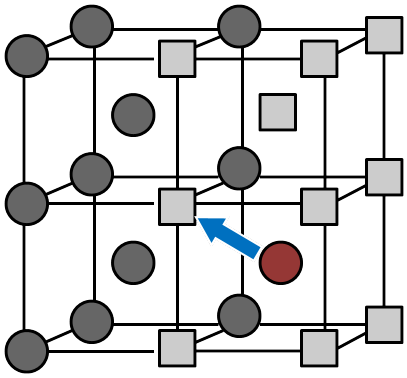


FIGURE 4.5 – Mécanismes de migration des adatomes de fer sur une surface de type $\{110\}$ de fer BCC.

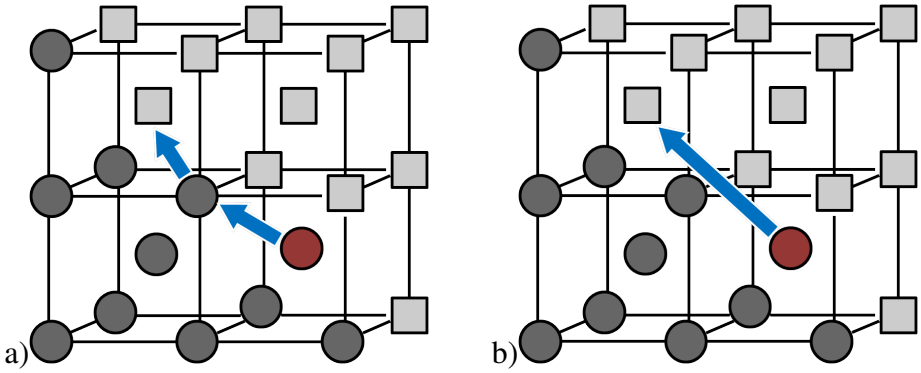



FIGURE 4.6 – Mécanismes de migration des adatomes de fer sur une surface de type $\{111\}$ de fer BCC. a) zigzag et b) échange direct $3^{ème}$ nn.

Nous n'avons pas connaissance de mesures expérimentales du coefficient de diffusion associé à la migration des adlacunes en surface. D'un point de vue numérique, des mesures ont été effectuées en dynamique moléculaire [325, 240, 317, 316]. N'ayant pas de point de comparaison pour discuter ces résultats, nous ne les détaillerons pas. Précisons simplement que les mécanismes de migration envisagés sont les mêmes que pour la migration d'un adatome de fer.

Cependant, rien ne garantit que la connaissance des énergies de migration de défauts en surface suffise à avoir une modélisation quantitative des propriétés de diffusion d'une cavité. D'après les simulations de dynamique moléculaire, la migration d'amas de fer sur les surfaces de type $\{110\}$ résulte d'une séquence de sauts individuels, et non de mécanismes collectifs [46, 315]. À l'inverse, certaines expériences semblent montrer que les adatomes migreraient selon un mécanisme collectif, même lorsqu'ils sont séparés de quelques paramètres de maille [299]. Dans l'idéal, on voudrait donc simuler l'évolution d'un objet complet. Dans cette optique, une approche qui combine simulations AKMC et dynamique moléculaire (MD) a été proposée par Dai *et al.* [58]. L'idée est de réaliser en parallèle une simulation AKMC et MD du système sur des temps très courts ($\sim 1$ ns) en partant du même état initial. Ensuite, les paramètres

d'entrée de la simulation AKMC (énergies de liaison $V$-$V$, les fréquences de sauts étant déterminées par un modèle de type KRA, *cf.* Fig. 2.11) sont modifiées et la simulation AKMC relancée jusqu'à ce que la distribution d'amas (et ses moments) à l'état final de la simulation soit en accord avec les résultats de MD. Il est ensuite supposé que ces paramètres effectifs ajustés pour les premiers temps de la simulation capturent l'essentiel des phénomènes physiques à l'échelle atomique, et la simulation AKMC permet donc d'atteindre des temps de simulation plus importants ($\sim 1\ \mu s$). Les méthodes ABC [83] et kinetic-ART [39] reprennent ce type d'idée, mais les taux de transition sont calculés en fonction de l'environnement local des lacunes à chaque pas de la simulation AKMC, de manière à créer un catalogue d'évènements exhaustif. Enfin, la cinétique d'évolution des cavités a également été étudiée en champ de phase, mais cette méthode ne permet pas de comprendre le mécanisme sous-jacent, à l'échelle atomique, qui gouverne ces évolutions [133, 189].

Précisons qu'il est à présent envisageable d'étudier expérimentalement les cinétiques de croissance de cavités à l'échelle atomique, par exemple pour le magnésium [330]. Ces expériences fourniront un point de comparaison remarquable pour le développement de nouvelles méthodes numériques et/ou de modèles analytiques.

### 4.1.7 Bilan de l'étude bibliographique

Au travers de cette étude bibliographique, on se rend compte que l'on possède une vision qualitative, valable *a priori* pour les cavités de grandes tailles, des mécanismes d'évolution des cavités. Ce savoir accumulé bénéficie largement des nombreuses études réalisées dans le domaine de la physique des surfaces. D'un point de vue microscopique, les simulations numériques (principalement MD et AKMC pour l'heure) permettent d'apporter soit des informations très locales (énergies de formation et de migration des défauts de surface), soit des informations globales, comme l'énergie effective de migration d'une cavité. Il apparaît donc qu'une étude des cavités dans un intervalle de tailles intermédiaires pourrait apporter beaucoup à notre compréhension de ces phénomènes, car les mécanismes d'évolution des cavités se situent à l'échelle atomique sans pour autant que les constituants mobiles puissent être considérés comme isolés dans un milieu infini ou semi-infini. D'ailleurs, des effets de taille finie ont déjà été mis en avant sur le plan thermodynamique, et on s'attend naturellement à les rencontrer également sur le plan cinétique. L'objectif est donc ambitieux puisqu'il s'agit de modéliser un système de taille "expérimentale", *i.e.* au moins une dizaine de nanomètres de diamètre, où chaque composant est traité individuellement sur une échelle de temps suffisante pour observer l'évolution du système dans son ensemble. Nous n'avons en aucun cas la prétention de répondre à cette question, mais simplement d'apporter, à travers diverses méthodes, de nouvelles perspectives sur certaines caractéristiques thermodynamiques et cinétiques des cavités.

## 4.2 Méthodes : construction de Wulff

En 1901, Wulff a développé une construction géométrique qui permet d'obtenir la forme d'équilibre d'un objet plongé dans une matrice à partir des énergies d'interface objet/matrice [328]. Celle-ci sera expliquée en deux dimensions, mais sa généralisation aux objets 3D est directe. Pour bien comprendre la construction en 3D, il suffit de noter que l'intersection de l'objet par un plan d'orientation donnée permet de se ramener au cas 2D, et que la forme 3D est obtenue en répétant cette opération pour différents plans de coupe.

Prenons un matériau cristallin dont les énergies de surface sont anisotropes, *i.e.* dépendent de l'orientation de la surface par rapport au réseau. Supposons que les énergies de surface $\gamma_{hkl}$ sont connues, où $hkl$ désigne le vecteur normal à la surface d'énergie $\gamma_{hkl}$. La construction de Wulff est exacte pour un amas de taille infinie immergé dans un milieu continu. Dans ces conditions, la forme d'équilibre de l'objet est d'ailleurs indépendante de la taille. Les effets de taille finie et de discrétisation du réseau sont largement détaillés à la Sec. 4.3.3.

Considérons un matériau pour lequel deux familles surfaces, de vecteur normaux $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$, ont de faibles énergies de surface, tandis que les autres énergies de surface sont très élevées. Pour réaliser la construction de Wulff, il faut tout d'abord tracer deux cercles concentriques, de rayons respectifs $r_0\gamma_{100}$ et $r_0\gamma_{110}$, où $r_0$ est un facteur de proportionnalité choisi arbitrairement. On trace ensuite une droite pour chaque surface de la famille $\{100\}$, en les faisant tangenter le cercle de rayon $r_0\gamma_{100}$. On répète ensuite l'opération pour chaque surface de la famille $\{110\}$, en traçant des droites qui tangentent le cercle de rayon $r_0\gamma_{110}$. La forme qui minimise l'énergie de surface totale est alors donnée par la forme "interne" délimitée par les surfaces tracées. Cette construction est représentée à la Fig. 4.7.

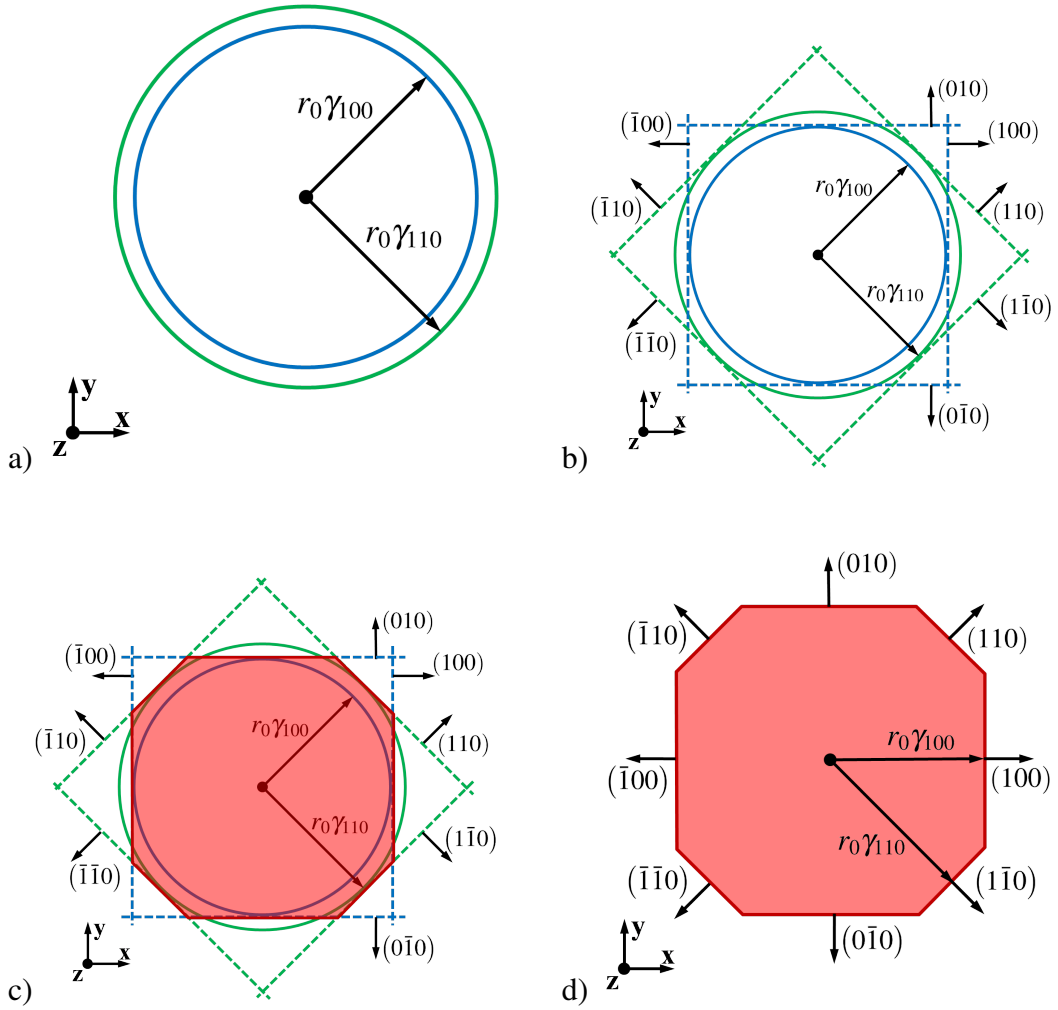



FIGURE 4.7 – Projection selon la direction $(001)$ des grandes étapes de la construction géométrique de Wulff ; a) Le rayon relatif de chaque cercle tracé dépend du rapport des énergies de surface associées à ces cercles ($\{100\}$ en bleu et $\{110\}$ en vert) ; b) Pour orientation de surface, la droite tangente au cercle associé à cette surface est tracée ; c) La forme d'équilibre de Wulff du cristal est alors donnée par la forme convexe délimitée par l'intersection de ces droites ; d) Projection selon la direction $(001)$ de la forme de Wulff obtenue.

Si le rapport $\gamma_{110}/\gamma_{100} \gg 1$, les surfaces $\{100\}$ sont beaucoup plus stables que les surfaces $\{110\}$, et la forme de Wulff correspondante est un carré (*cf.* Fig. 4.8 a). Si une troisième famille de surfaces a une énergie de surface comparable à $\gamma_{100}$ et $\gamma_{110}$, elle peut jouer un rôle dans la détermination de la forme d'équilibre de la particule (*cf.* Fig. 4.8 b).

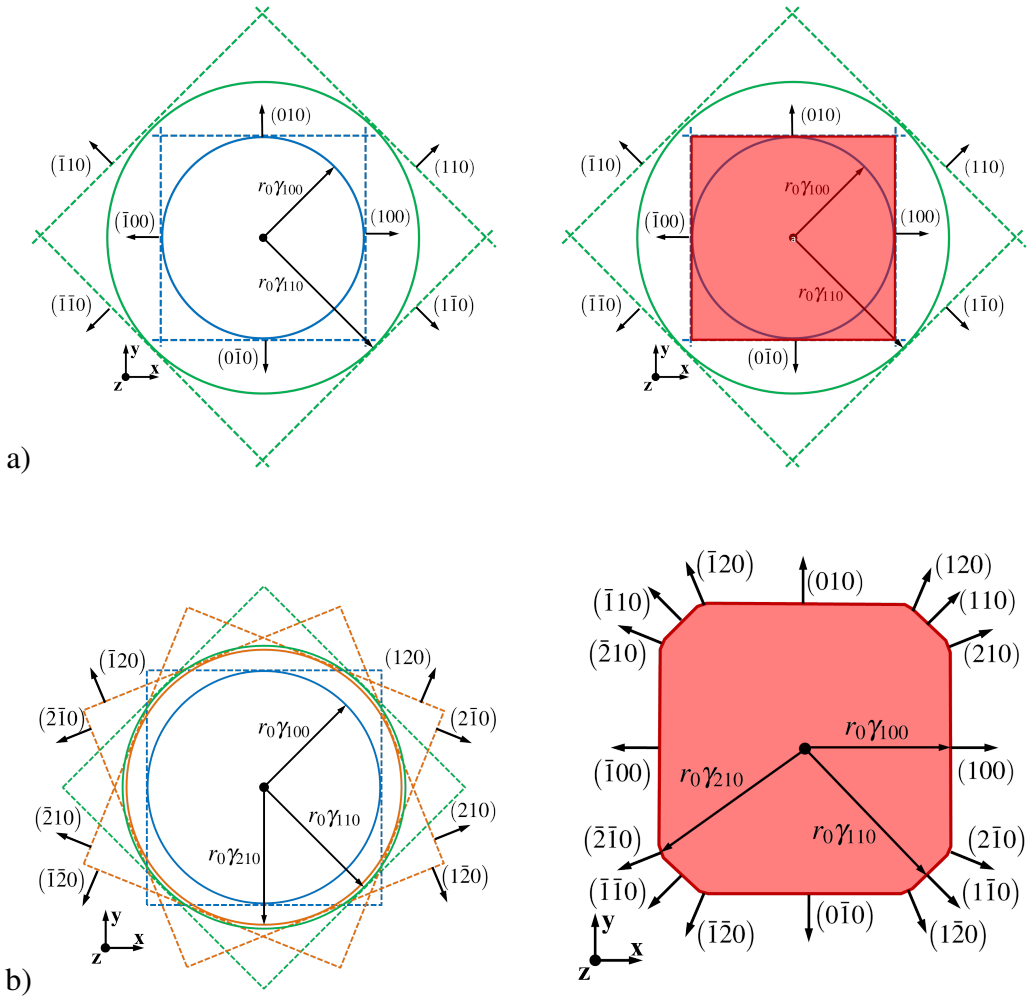



FIGURE 4.8 – Projection selon la direction $(001)$ de la construction de Wulff dans deux cas : a) les énergies de surface sont très anisotropes, si bien que la particule est facettée selon une seule famille de surfaces ($\{100\}$ en bleu) ; b) les énergies de surfaces sont peu anisotropes et, par rapport à la forme obtenue à la Fig. 4.7, les bords d'intersection entre les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ sont biseautées selon des plans $\{210\}$.

La forme d'équilibre d'une cavité dans une matrice de Fe-$\alpha$, ce système étant traité comme un binaire Fe-$V$ dépend donc seulement des énergies de surface du fer.

## 4.3 Énergies de surface dans le fer-$\alpha$

Nous avons vu que d'après la construction de Wulff (*cf.* Sec. 4.2) la forme d'équilibre d'un précipité d'atomes $B$ immergé dans une matrice d'atomes $A$, l'alliage $AB$ étant un alliage binaire avec tendance la démixtion, ne dépend que des énergies d'interface selon les directions de bas indices cristallographiques. Le fer pur (*i.e.* sans impuretés) contient invariablement des lacunes, dont la concentration est fixée thermodynamiquement par l'équilibre entre le fer solide et sa vapeur. Cet ensemble global peut être traité formellement comme un alliage binaire Fe$V$, où les énergies d'interface Fe/$V$ ne sont rien d'autre que les énergies de surface du fer. Ce chapitre a pour objectif d'étudier les cavités dans le fer, ces cavités étant des précipités de lacunes immergées dans le matrice de fer. Ces cavités adoptent une forme facettée car les énergies de surface du fer sont anisotropes (*cf.* Tableau 4.1). Nous souhaitons comparer la forme d'équilibre théorique, *i.e.* issue de la construction de Wulff, à des images de Microscopie Électronique en Transmission (MET). Pour ce faire, il faut donc calculer les énergies de surface du fer.

### 4.3.1 Calcul des énergies de surface de bas indices cristallographiques

L'étude bibliographique a montré que des mesures et calculs d'énergies de surface de fer avaient été réalisées par le passé (*cf.* Tableau 4.1). Les mesures expérimentales sont rares et les barres d'erreurs importantes, car la forme d'équilibre d'une cavité est très sensible aux rapports d'énergie de surface, et la résolution des images limitée. À $T$ = 0 K, les énergies de surface ont également été calculées *ab initio* [32, 188, 157], mais la comparaison avec les données expérimentales doit se faire sous l'hypothèse que les effets de température (*e.g.* l'entropie de surface, c'est-à-dire la stabilisation préférentielle de certaines surfaces par rapport à d'autres par création d'adatomes) n'affectent pas la forme d'équilibre de la cavité. Une partie des effets de température, liée à l'entropie de vibration des atomes du réseau, peut être prise en compte en calculant les énergies de surface en dynamique moléculaire (MD), mais les résultats obtenus dépendent alors du potentiel d'interaction utilisé pour représenter les interactions Fe-Fe [215, 45].

Dans cette section, nous expliquons comment calculer les énergies de surface du fer à partir de l'Hamiltonien d'Ising sur réseau développé à la Sec. 1.3.1. Nous verrons que, malgré sa simplicité, interactions de paires aux premiers et seconds voisins, ce modèle d'interaction est capable de reproduire l'ordre de stabilité des énergies de surface du fer.

La Fig. 4.9 indique l'opération à effectuer pour calculer une énergie de surface, surface orientée selon une direction donnée $(hkl)$. Considérons un volume infini [2] de Fe et un volume infini de lacunes (*i.e.* du vide). Ces deux volume sont séparés en deux parties par une surface d'orientation $(hkl)$ et d'aire $S_{hkl}$. Les deux volumes semi-infinis du fer sont alors sont alors chacun accolé à un volume semi-infini des lacunes, ce qui donne deux systèmes équivalents : un volume semi-infini de fer limité par une surface d'orientation $(hkl)$. Si l'on note $\Delta E$ la différence d'énergie résultant de cette opération, on en déduit l'énergie de surface de la surface d'orientation $(hkl)$, $\gamma_{hkl}$ :

$$\gamma_{hkl} = \frac{\Delta E}{2S_{hkl}}. \tag{4.1}$$

2. En pratique, on prendra plutôt un volume fini mais avec des conditions aux limites périodiques, ce qui permet d'avoir une valeur finie pour les énergies et les aires $S_{hkl}$.

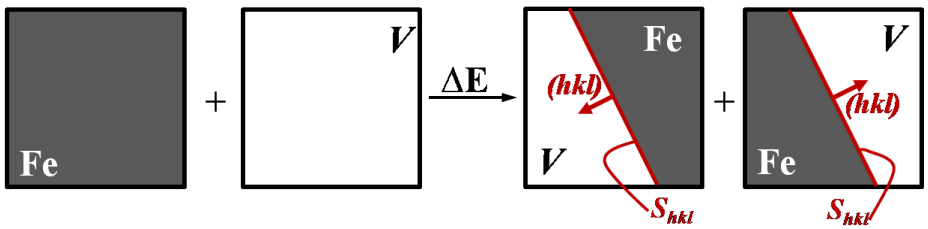



FIGURE 4.9 – Opération mathématique permettant de calculer une énergie de surface d'orientation $(hkl)$ et de surface $S_{hkl}$ à nombre d'atomes fixé.

Une remarque concernant les unités de l'énergie de surface. Dans la construction de Wulff, les énergies de surface qui interviennent sont des énergies par unité de surface (généralement $\left[J.m^{-2}\right]$). On peut trouver, notamment dans les études à l'échelle atomique [32, 188, 157], des énergies données en $\left[eV.at^{-1}\right]$. Par rapport à un atome du volume, un atome de surface (ou proche d'une interface) a un défaut d'énergie qui dépend de sa distance à la surface. Ce défaut d'énergie tend évidemment vers 0 lorsque l'on considère des atomes de plus en plus éloignés de la surface. Ainsi, l'énergie associée à chaque atome dépend de sa position par rapport à la surface. Les énergies données en $\left[eV.at^{-1}\right]$ reposent sur l'hypothèse simplificatrice suivante : l'intégralité de l'énergie de surface est répartie de manière équitable entre les atomes du premier plan atomique en contact avec la surface. Autrement dit, on suppose que le défaut d'énergie (par rapport au volume) est nul dès le deuxième plan atomique le plus proche de la surface. La densité atomique $\rho_{hkl}$ permet alors de faire le lien entre les énergies de surface données en $\left[J.m^{-2}\right]$ et celles données en $\left[eV.at^{-1}\right]$. Une énergie de surface exprimée en $\left[eV.at^{-1}\right]$ est pratique à calculer lors des simulations atomistiques, mais n'est en réalité qu'une information moyenne, car on n'a pas accès à l'évolution du défaut d'énergie en fonction de la distance à la surface des atomes.

Nous allons maintenant montrer que dans un modèle d'Ising, les énergies de surface ne dépendent que des énergies d'ordre de l'alliage Fe$V$. Les atomes en volume de fer ont tous la même énergie, l'énergie totale du volume de fer s'écrit donc :

$$E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}\right] = N_{Fe}E\left[\mathrm{Fe}\right] + N_{Fe}\sum_{\lambda}\frac{z_\lambda}{2}\varepsilon_\lambda^{FeFe}, \tag{4.2}$$

Lorsque la surface de fer est créée (partie droite de la Fig. 4.9), l'énergie associée à un atome ne dépend que de sa distance à l'interface, distance que nous repèrerons par un indice $p$, correspondant au $p$-ième plan atomique $(hkl)$ en partant de la surface ($p = 0$ correspond au plan de surface). Un atome de Fe appartenant au plan $p$ forme $n_\lambda^p$ liaisons Fe-$V$ $\lambda$-ièmes voisines. Avec un Hamiltonien d'Ising de paires, l'énergie associée à cet atome s'écrit donc :

$$E\left(\mathrm{Fe}_{|p}\right) = E\left[\mathrm{Fe}\right] + \frac{1}{2}\sum_{\lambda}\left[\left(z_\lambda - n_\lambda^p\right)\varepsilon_\lambda^{FeFe} + n_\lambda^p\varepsilon_\lambda^{FeV}\right]. \tag{4.3}$$

Prenons un élément de surface d'aire $S_{hkl}^0 = 1/\rho_{hkl}$, c'est-à-dire un élément de surface ne contenant qu'un seul atome. Tous les plans d'indice $p$ ont la même orientation cristallographique et donc la même densité atomique $\rho_{hkl}$. Maintenant calculons la différence d'énergie qui résulte de l'opération décrite à la

Fig. 4.9 en ne prenant en compte que les atomes de fer contenus dans cet élément de surface $S^0_{hkl}$ :

$$\begin{aligned}
\Delta E^0_{\mathrm{Fe}} &= 2\sum_{p=0}^{\infty} E\left(\mathrm{Fe}_{|p}\right) - \frac{E\left[N_{Fe}\mathrm{Fe}\right]}{N_{Fe}} \\
&= 2\sum_{p=0}^{\infty}\frac{1}{2}\sum_{\lambda}\left[\left(z_\lambda - n^p_\lambda\right)\varepsilon^{FeFe}_\lambda + n^p_\lambda\varepsilon^{FeV}_\lambda - z_\lambda\varepsilon^{FeFe}_\lambda\right] \\
&= \sum_{p=0}^{\infty}\sum_{\lambda} n^p_\lambda\left(\varepsilon^{FeV}_\lambda - \varepsilon^{FeFe}_\lambda\right) \\
&= \sum_{p=0}^{p_{max}}\sum_{\lambda} n^p_\lambda\left(\varepsilon^{FeV}_\lambda - \varepsilon^{FeFe}_\lambda\right). \qquad (4.4)
\end{aligned}$$

Le facteur 2 de la première ligne de l'Eq. 4.4 vient du fait que l'on créé deux surfaces de Fer (*cf.* Fig. 4.9). La somme sur les plans $p$ est limitée par une valeur $p_{max}$ car les atomes ne sont plus affectés par la présence de la surface lorsqu'ils sont suffisamment éloignés de celle-ci (dans le modèle d'Ising, cela revient à dire que $n^p_\lambda$ vaut 0 à partir de $p_{max}+1$). La valeur de $p_{max}$ dépend de l'orientation cristallographique de la surface $(hkl)$ et de la portée des interactions thermodynamiques.

En faisant le même travail pour les lacunes, on obtient une expression similaire où il suffit d'intervertir les indices Fe et $V$ dans l'Eq. 4.4. Comme dans la Sec. 1.3.1.1, il est évident que l'énergie du vide, l'énergie d'une "lacune isolée" et l'énergie de cohésion entre les lacunes dans le vide sont nulles en théorie, mais nous poursuivons pour l'instant l'analogie formelle entre le système Fe$V$ et un binaire classique. On supposera que les interactions Fe-Fe, Fe-$V$ et $V$-$V$ ont des portées identiques.

$$\Delta E^0_V = \sum_{p=0}^{p_{max}}\sum_{\lambda} n^p_\lambda\left(\varepsilon^{FeV}_\lambda - \varepsilon^{VV}_\lambda\right). \qquad (4.5)$$

Ces différences d'énergie sont indépendantes de l'élément de surface considéré, si bien que $\Delta E = \Delta E^0 \times S_{hkl}/S^0_{hkl}$, avec $\Delta E^0 = \Delta E^0_{\mathrm{Fe}} + \Delta E^0_V$. On en tire l'expression de l'énergie de surface (Eq. 4.1) :

$$\gamma_{hkl} = \frac{\rho_{hkl}}{2}\sum_{p=0}^{p_{max}}\sum_{\lambda} n^p_\lambda\left(2\varepsilon^{FeV}_\lambda - \varepsilon^{VV}_\lambda - \varepsilon^{FeFe}_\lambda\right) = \frac{\rho_{hkl}}{2}\sum_{p=0}^{p_{max}}\sum_{\lambda} n^p_\lambda\omega^{FeV}_\lambda. \qquad (4.6)$$

L'énergie de surface $\gamma_{hkl}$ est donc bien fonction de l'énergie d'ordre de l'alliage uniquement. Pour la calculer avec un modèle d'Ising, il suffit de connaître la densité atomique $\rho_{hkl}$ de la surface et le nombre $n^p_\lambda$ de liaisons Fe-$V$ au $\lambda$-ième voisin pour un atome de fer (ou une lacune) appartenant au $p$-ième plan après la surface. Cette conclusion découle directement du fait que l'on représente les interactions interatomiques de l'alliage par un Hamiltonien de paires.

Pour un cristal BCC, ces données sont récapitulées dans le Tableau 4.4.

| $\{hkl\}$ | $\rho_{hkl}$ $[a^{-2}]$ | $p$ | $n_3^p$ | $n_4^p$ | $n_7^p$ | $n_{10}^p$ | $n_{11}^p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\{100\}$ | 1 | 0 | 4 | 1 | 4 | 12 | 4 |
| | | 1 | 0 | 1 | 4 | 4 | 4 |
| | | 2 | 0 | 0 | 0 | 4 | 0 |
| $\{110\}$ | $\sqrt{2}$ | 0 | 2 | 2 | 5 | 10 | 2 |
| | | 1 | 0 | 0 | 1 | 4 | 2 |
| $\{111\}$ | $1/\sqrt{3}$ | 0 | 4 | 3 | 3 | 12 | 4 |
| | | 1 | 1 | 3 | 3 | 9 | 4 |
| | | 2 | 1 | 0 | 3 | 9 | 1 |
| | | 3 | 0 | 0 | 3 | 3 | 1 |
| | | 4 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 |
| | | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 |
| $\{321\}$ | $\sqrt{2/7}$ | 0 | 3 | 3 | 6 | 12 | 3 |
| | | 1 | 2 | 2 | 4 | 9 | 3 |
| | | 2 | 1 | 1 | 3 | 7 | 2 |
| | | 3 | 0 | 0 | 2 | 6 | 2 |
| | | 4 | 0 | 0 | 1 | 3 | 1 |
| | | 5 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\{210\}$ | $1/\sqrt{5}$ | 0 | 4 | 2 | 6 | 12 | 4 |
| | | 1 | 2 | 2 | 6 | 8 | 4 |
| | | 2 | 2 | 1 | 3 | 8 | 2 |
| | | 3 | 0 | 1 | 3 | 6 | 2 |
| | | 4 | 0 | 0 | 1 | 6 | 2 |
| | | 5 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 |
| | | 6 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |
| $\{211\}$ | $\sqrt{2/3}$ | 0 | 3 | 3 | 5 | 10 | 3 |
| | | 1 | 1 | 1 | 3 | 8 | 3 |
| | | 2 | 0 | 0 | 2 | 5 | 1 |
| | | 3 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| $\{310\}$ | $\sqrt{2/5}$ | 0 | 4 | 2 | 6 | 10 | 4 |
| | | 1 | 2 | 1 | 4 | 8 | 4 |
| | | 2 | 0 | 1 | 3 | 6 | 2 |
| | | 3 | 0 | 0 | 1 | 4 | 2 |
| | | 4 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 |

TABLE 4.4 – Dénombrement du nombre $n_\lambda^p$ d'interactions hétérogènes $\varepsilon_\lambda^{FeV}$ aux 5 premières distances de voisins (dans le réseau BCC, les distances $\{1,2,3,4,5\}$ correspondent respectivement aux distances $\{3,4,7,10,11\}$ des notations de la Fig. 1.5). Pour les surfaces $\{hkl\}$, ces nombres $n_\lambda^p$ sont donnés en fonction de $p$ qui représente l'éloignement d'un atome par rapport à la surface étudiée. Les densités atomiques sont données en unité de $a^{-2}$, où $a$ est le paramètre de maille du cristal.

Pour appliquer la formule 4.6, il suffit donc de connaître les énergie de liaisons $E^{bt}\left(VV_{|\lambda}\right)$ qui, rappelons-le, sont égales aux énergies d'ordre $\omega_\lambda^{FeV}$ (*cf.* Eq. 1.9), et qui ont été calculées *ab initio* pour les 4 premières distances de voisins (*cf.* Tableau 1.3). Le Tableau 4.5 montre l'énergie de surface obtenue avec un Hamiltonien d'Ising de paires avec différentes portées d'interaction. L'objectif est de tester la relation entre les énergies de surface et les énergies d'ordre que nous imposons en choisissant de décrire l'énergie du système par un Hamiltonien de paires (Eq. 4.6).

| $\{hkl\}$ | $H_1$ | $H_2$ | $H_3$ | $H_4$ | DFT [32] | DFT [188] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\{100\}$ | 0.70 | 1.28 | 1.36 | 2.72 | 2.47 | 2.85 |
| $\{110\}$ | 0.49 | 1.32 | 1.40 | 2.75 | 2.37 | 2.69 |
| $\{111\}$ | 0.61 | 1.61 | 1.68 | 3.10 | 2.58 | 3.06 |
| $\{210\}$ | 0.63 | 1.41 | 1.49 | 2.83 | 2.60 | - |
| $\{211\}$ | 0.57 | 1.52 | 1.60 | 2.93 | 2.50 | 2.94 |
| $\{310\}$ | 0.66 | 1.40 | 1.49 | 2.78 | 2.53 | - |
| $\{321\}$ | 0.56 | 1.50 | 1.58 | 2.96 | 2.59 | - |

TABLE 4.5 – Valeurs des énergies de surface $\left[J.m^{-2}\right]$ obtenues avec différentes portées de l'Hamiltonien de paires ($H_1 \rightarrow H_4$) et calculées en DFT [32, 188].

La comparaison entre les deux dernières colonnes du Tableau 4.5 montre que l'énergie de surface est une grandeur délicate à calculer en DFT, et très sensible aux paramètres de calculs. En comparant les énergies de surfaces des Hamiltoniens $H_1$ à $H_4$ aux résultats de Levesque *et al.* [188], il semble y avoir un bon accord pour $H_4$ seulement, au détail près que l'Hamiltonien donne $\gamma_{100} < \gamma_{110}$ contrairement à la prédiction DFT. Si on compare cette fois nos Hamiltoniens aux calculs DFT de Bloński *et al.* [32], la conclusion est semblable à celle écrite pour le calcul de l'énergie de formation de lacunes (*cf.* Tableau 1.3) : l'Hamiltonien $H_3$ n'est pas suffisant pour reproduire les énergies de surface en DFT, tandis que $H_4$ donne des résultats trop élevés. Pour améliorer la précision des prédictions de l'Hamiltonien, il faudrait inclure des interactions $V$-$V$ à plus longue portée, et/ou des interactions de multiplets.

Lorsque l'on traite une solution solide complète avec plusieurs cavités en interactions avec des mono-lacunes et des petits amas de lacunes, les énergies de surface vont fixer la concentration d'équilibre locale de lacunes (effet Gibbs-Thomson). Il est alors important qu'elles soient quantitative. En revanche, la valeur des énergies de surface importe peu pour caractériser la forme d'équilibre d'une cavité isolée. Ce qui importe, c'est le rapport des énergies de surface. En effet, dans la Sec. 4.2, on peut poser arbitrairement $r_0 = 1/\gamma_{abc}$, et on voit alors que toute la construction de Wulff ne dépend que des rapports $\gamma_{hkl}/\gamma_{abc}$. Deux codes DFT différents [32, 188] donnent les surfaces $\{110\}$ comme étant les surfaces les plus stables. Dans le Tableau 4.6, nous normalisons les $\gamma_{hkl}$ par rapport à $\gamma_{110}$.

| $\{hkl\}$ | $H_1$ | $H_2$ | $H_3$ | $H_4$ | DFT [32] | DFT [188] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\{100\}$ | 1.41 | 0.97 | 0.97 | 0.99 | 1.04 | 1.06 |
| $\{110\}$ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| $\{111\}$ | 1.22 | 1.22 | 1.20 | 1.13 | 1.09 | 1.14 |
| $\{210\}$ | 1.26 | 1.07 | 1.07 | 1.03 | 1.10 | - |
| $\{211\}$ | 1.15 | 1.15 | 1.14 | 1.07 | 1.05 | 1.09 |
| $\{310\}$ | 1.34 | 1.06 | 1.06 | 1.01 | 1.07 | - |
| $\{321\}$ | 1.13 | 1.13 | 1.13 | 1.08 | 1.09 | - |

TABLE 4.6 – Rapports des énergies de surface (normalisés par $\gamma_{110}$) obtenus avec différentes portées de l'Hamiltonien de paires ($H_1 \rightarrow H_4$) et calculées en DFT [32, 188]. Les formes de Wulff correspondantes sont représentées dans la Fig. 4.10.

Les formes d'équilibre obtenues avec la construction de Wulff ont été tracées sur la Fig. 4.10 pour chacun des 4 Hamiltoniens, ainsi que pour les données issues des calculs DFT. D'après un modèle d'interaction de paires $1^{ers}$ nn ($H_1$, Fig. 4.10 a), seules les surfaces $\{110\}$ sont impliquées dans la forme d'équilibre de la cavité. Dans un tel modèle, les rapports d'énergies de surfaces ne dépendent pas des énergies d'ordres et sont entièrement fixées par la géométrie du réseau et les densités atomiques de chaque plan. Lorsque les paires $2^{nds}$ nn sont ajoutées à l'Hamiltonien ($H_2$, Fig. 4.10 b), la cavité devient facettée selon deux familles de plans cristallographiques : $\{100\}$ et $\{110\}$. L'ajout d'interactions à plus longue portée stabilise les plans d'indices cristallographiques plus élevés : il y a peu de changement de forme entre les Hamiltoniens $H_2$ et $H_3$, mais l'Hamiltonien $H_4$ donne une cavité plus sphérique que les précédent, car 4 familles de surfaces apparaissent dans des proportions comparables, ce qui semble être en accord qualitatif avec la forme de Wulff obtenue d'après les énergies de surface DFT de Bloński *et al.* [32]. Les données DFT issues de la thèse de Levesque [188] donnent une forme d'équilibre où les familles des surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$ sont majoritaires, avec cependant une proportion non négligeable de surfaces $\{211\}$. Toutefois, la comparaison est plus délicate car certaines surfaces du fer, notamment les surfaces $\{210\}$, n'ont pas été calculées, et elles sont susceptibles de modifier la forme d'équilibre prédite.

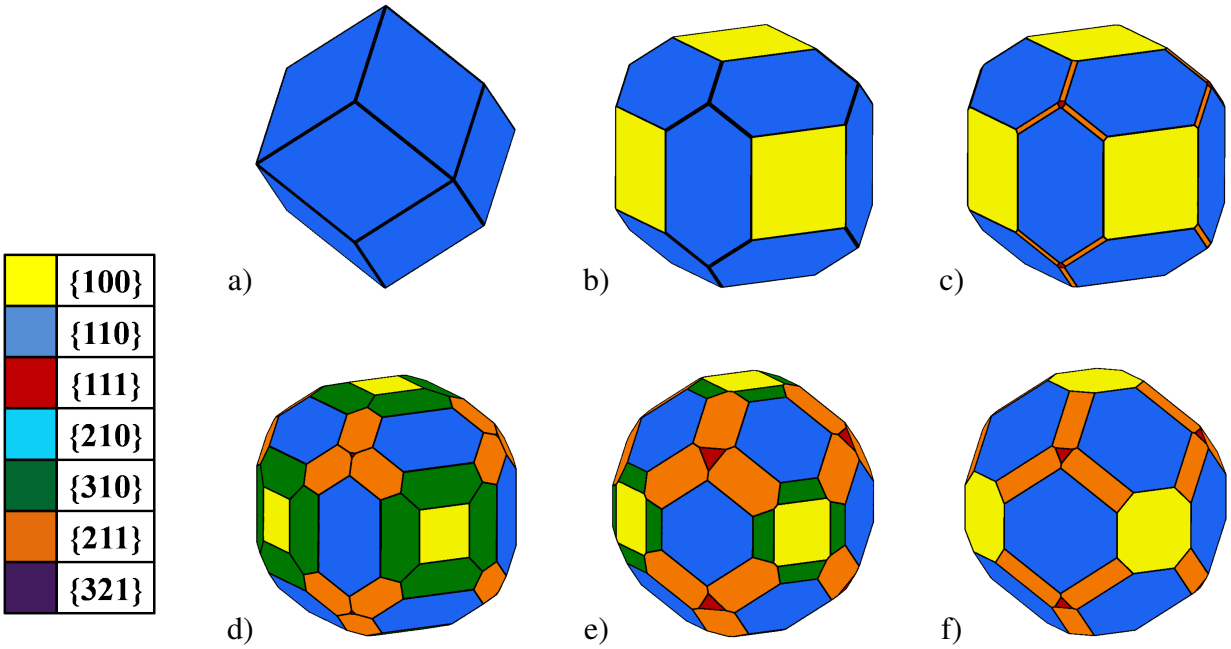



FIGURE 4.10 – Formes de Wulff calculées pour différentes valeurs des énergies de surface. Chaque couleur correspond à une famille de surfaces. Ces formes ont été obtenues avec le logiciel KrystalShaper avec les paramétrages suivants : a) $H_1$ ; b) $H_2$ ; c) $H_3$ ; d) $H_4$ ; e) DFT Réf. [32] ; f) DFT Réf. [188]. Les énergies de surfaces qui correspondent à ces paramétrisation diverses sont résumées dans le Tableau 4.6.

Dans le chapitre 1 (Sec. 1.3.1.1), nous avons vu qu'un Hamiltonien de paires $1^{ers}$ et $2^{nds}$ voisins permettait de reproduire les énergies de liaison des amas de lacunes (jusqu'à $V_6$) avec une bonne précision. En ce qui concerne les surfaces de fer, un Hamiltonien ajusté sur les énergies de liaison entre deux lacunes $(H_2)$ reproduit tout de même le fait que $\{100\}$ et $\{110\}$ sont les deux familles de surface les plus stables. A première vue, on se serait attendu à devoir utiliser un modèle d'interaction plus compliqué pour reproduire les énergies de surface, à cause des relaxations des atomes de fer en surface, et des possibles modifications de ses propriétés magnétiques. De plus, les observations expérimentales en MET [217] semblent indiquer que les surfaces de type $\{100\}$ et $\{110\}$ sont les deux familles de plans selon lesquelles les cavités sont facettées dans le fer-$\alpha$, et cette caractéristique est qualitativement reproduite par l'Hamiltonien $H_2$. De plus, les divergences quantitatives entre les deux ensembles de données DFT issues de la littérature [32, 188] laissent à penser que ces données ne sont peut-être pas suffisamment fiables pour pouvoir être utilisées pour ajuster des modèles d'interaction plus détaillés. Fort de toutes ces remarques, nous adoptons la démarche suivante : la thermodynamique du système Fe-$V$ est modélisée par un Hamiltonien de paires $1^{ers}$ nn et $2^{nds}$ nn que nous avons ajustées pour reproduire à la fois les énergies de liaison des petits amas de lacunes ($V_2$ à $V_6$) et l'ordre de stabilité des surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$. Pour cela, il a fallu légèrement augmenter la stabilité des paires $VV$ $1^{ères}$ nn et légèrement diminuer la stabilité des paires $VV$ $2^{ndes}$ nn : $\omega_\lambda^{FeV} = 0.18$ eV et $\omega_\lambda^{FeV} = 0.30$ eV d'après les calculs DFT [20], et $\omega_3^{FeV} = 0.21$ eV et $\omega_4^{FeV} = 0.28$ eV après ajustement. Les rapports d'énergie de surface correspondants sont donnés dans le Tableau 4.7. La Fig. 4.11 compare la forme de Wulff correspondante, la forme obtenue par simulation MC et une image de MET [217].

| $\{hkl\}$ | $\{110\}$ | $\{100\}$ | $\{210\}$ | $\{310\}$ | $\{321\}$ | $\{211\}$ | $\{111\}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma_{hkl}/\gamma_{110}$ | 1.00 | 1.01 | 1.08 | 1.09 | 1.13 | 1.15 | 1.22 |

TABLE 4.7 – Rapports d'énergies de surfaces (normalisés par $\gamma_{110}$) obtenus après ajustement des énergies $\omega_3^{FeV}$ et $\omega_4^{FeV}$.

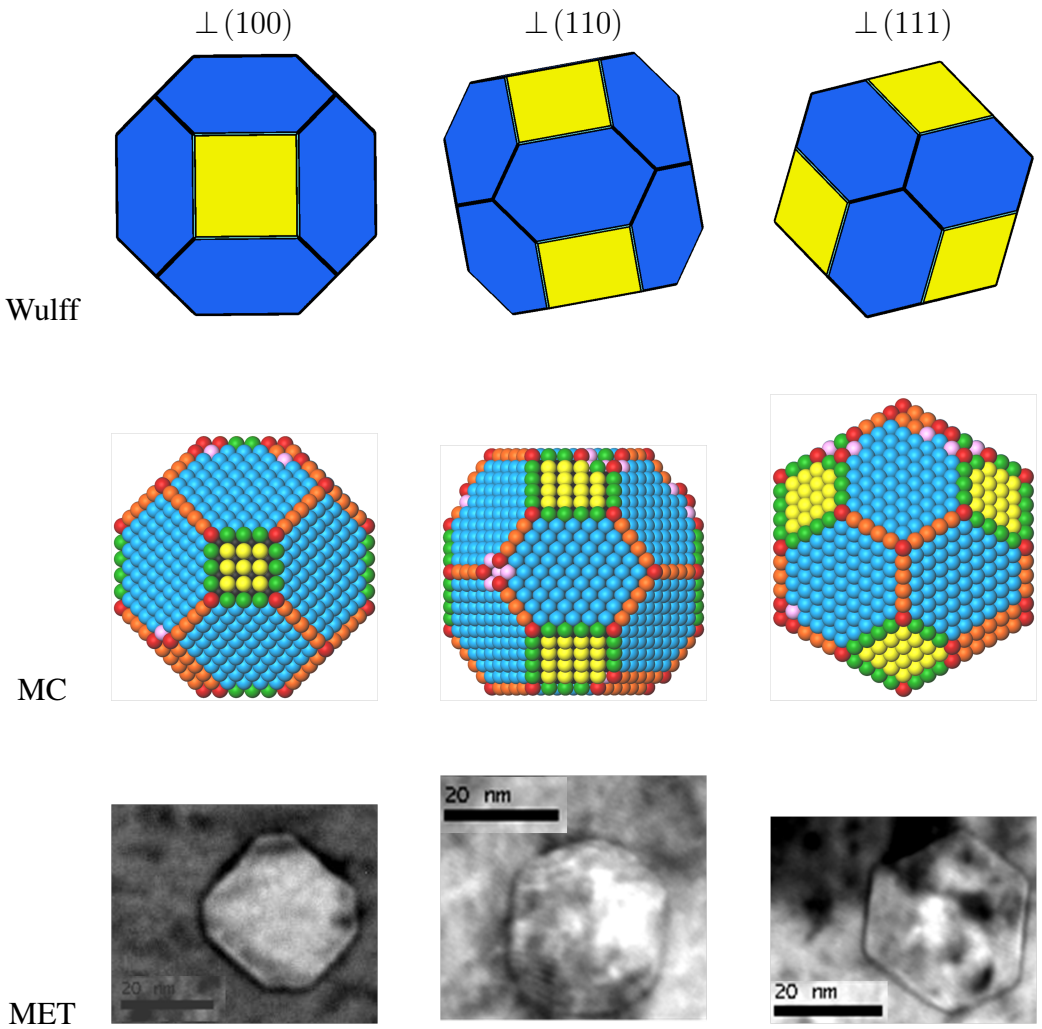



FIGURE 4.11 – Forme d'équilibre de Wulff obtenues avec la construction de Wulff (ligne 1, taille infinie), les simulations MC (ligne 2, diamètre $\sim 5$ nm) et observées par MET (ligne 3, diamètre $\sim 20$ nm [217]), projetées selon directions cristallographiques : $(100)$, $(110)$ et $(111)$ (respectivement pour les colonnes 1, 2 et 3).

Comme cela a été présenté (§ 4.2), la construction de Wulff s'appuie sur les hypothèse d'une cavité parfaitement symétrique (toutes les surfaces appartenant à une même famille sont identiques), infinie (la forme d'équilibre ne dépend pas de la taille de l'objet), sans défauts de surface (bien que l'on puisse les inclure de manière effective, *cf.* § 4.3.2), et plongée dans un milieu continu (la nature discrète du réseau est ignorée).

Pour obtenir la forme d'équilibre d'une cavité en simulation MC, nous avons utilisé un algorithme de type Metropolis (*cf.* § 1.2.1.1), où la probabilité de réalisation d'un évènement est liée à la différence d'énergie entre la configuration initiale et la configuration finale testée. Initialement, un nombre donné de lacunes sont réparties pour former une sphère dans la boîte de simulation, et les évènements proposés sont des sauts $3^{èmes}$ nn. La surface à laquelle appartient chaque lacune est déterminée par sa coordinence aux $3^{èmes}$ et $4^{èmes}$ nn. Les simulations MC ont l'avantage de contenir les effets de taille finie (dus à la discrétisation du réseau) et les effets de température (entropie configurationnelle des plans de surface de la cavité, c'est-à-dire la possibilité de créer des défauts de type adlacune ou adatomes). En revanche, elles sont nécessairement réalisées dans l'ensemble canonique (*i.e.* à nombre total de lacunes fixé), ce qui peut introduire un biais dans la forme d'équilibre, qui devient une forme d'équilibre pour un nombre de constituants donné. En pratique, la mise à l'équilibre d'une cavité de plus de quelques dizaines de milliers de lacunes (ce qui correspond un diamètre de l'ordre de $10$ nm) n'est pas réalisable car trop coûteuse en temps de calcul. Enfin le dernier inconvénient est lié à la nature stochastique de la méthode MC qui entache les mesures des propriétés des cavités (*e.g.* nombre d'atomes appartenant à un certain type de surface) d'une barre d'erreur assez importante. Ceci est d'autant plus vrai que la taille de la cavité est grande et que celle-ci est donc susceptible de tomber dans des minima locaux d'énergie.

Les images de MET ont été obtenues par Estelle Meslin et Marie Loyer-Prost (SRMP [217]) à partir des échantillons de Fe pur irradiés aux ions $\mathrm{Fe}^{2+}$ de 2 MeV par Daniel Brimbal à Jannus Saclay [38]. Trois niveaux de doses ont été obtenus, respectivement 10 dpa, 25 dpa à 100 dpa. Seules les cavités de diamètre supérieur à 10 nm ont pu être étudiées, soit des tailles supérieures à celles que nous pouvons simuler en MC. L'incertitude des mesures, ainsi que les nombreux paramètres qui sont susceptibles de modifier la forme d'équilibre des cavités (cinétiques de mise à l'équilibre, effets d'impuretés, effets de température, effets élastiques de l'environnement, *etc.*), ne nous ont pas permis de réaliser une comparaison quantitative entre ces trois méthodes.

Pour autant, la comparaison entre la forme de Wulff, les simulations MC et les images MET est qualitativement satisfaisante : en effet, les trois méthodes montrent des cavités facettées selon deux familles de plans cristallographiques : $\{100\}$ et $\{110\}$. Ce qui est plus difficile à comparer, c'est la proportion de chaque surface, ou autrement dit les rapports d'énergies de surface.

Par la suite, nous nous attachons donc à essayer de quantifier certains des effets cités plus haut afin de juger de la nécessité de les inclure pour quiconque souhaiterait s'atteler à une comparaison quantitative entre les formes théorique, numérique et expérimentale. Dans cette optique, nous commençons par étudier les effets de température. La Fig. 4.12 montre la forme d'équilibre obtenue par simulation MC sur une cavité de 2000 lacunes (soit un diamètre de l'ordre de 3.6 nm), à T=500 K (Fig. 4.12a) et à T=1000 K (Fig. 4.12b). Il y a deux points particulièrement intéressants à souligner :

- d'une part, les surfaces de type $\{100\}$ (en jaune) ne sont pas toutes de la même taille. Les trois surfaces de cette famille représentées sur la Fig. 4.12a) contiennent respectivement 9, 16 et 25 atomes. La cavité n'est donc pas symétrique au sens décrit plus haut dans la présentation de la construction de Wulff. Cette asymétrie génère une entropie de forme (différentes orientations inéquivalentes) qui stabilise ces configurations particulières de la cavité. Il est difficile de discuter ces entropies de formes car elles peuvent être liées au fait de réaliser les simulations MC dans l'ensemble canonique (nombre total de lacunes fixé), ou encore à un piégeage du système dans une configuration métastable ;
- d'autre part, les lacunes représentées en rose ont des coordinences qui ne permettent pas de les attribuer à l'un ou l'autre des plans cristallographiques étudiés. Il s'agit de défauts de surfaces (adlacunes, adatome et amas de ceux-ci). Lorsque la température augmente (4.12 a→b), la proportion

de défauts augmente elle aussi, puisque ces défauts génèrent de l'entropie de surface. Il semble que ces défauts soient principalement localisés sur les sites les moins stables de la cavités, i.e. sur les bords et les coins plutôt que sur les surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$.

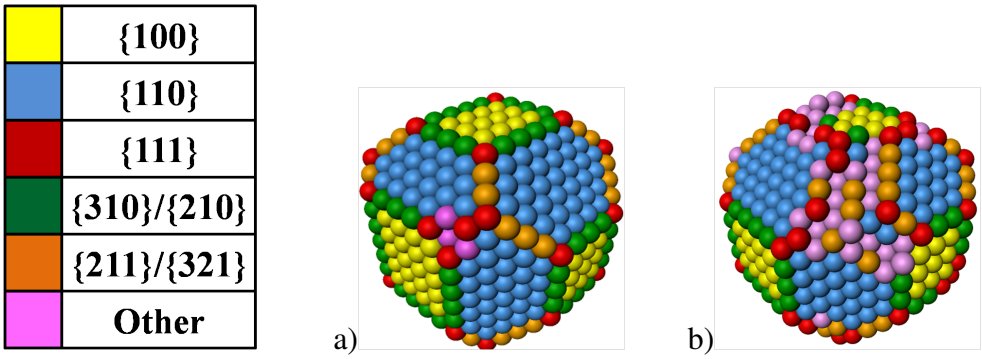



FIGURE 4.12 – Simulation MC de la forme d'équilibre d'une cavité de 2000 lacunes (diamètre équivalent égal à 3.6 nm) à T = 500 K (a) et T = 1000 K (b). Les surfaces majoritaires ($\{100\}$ et $\{110\}$) sont préservées mais de nombreux défauts apparaissent à haute température, notamment au niveau des bords d'intersection entre deux surfaces $\{110\}$. Ces défauts sont représentés en rose, leur coordination n'ayant pas permis de les attribuer à une orientation de surface particulière.

La question traitée au paragraphe suivant est liée à cette entropie de surface : à température donnée, on peut s'attendre à ce que la concentration d'équilibre de défauts de surface varie d'une famille de plans cristallographiques à une autre. Ainsi, chacune de ces familles serait plus ou moins stabilisée par la création de défauts de surface lorsque la température augmente. Dans le paragraphe suivant, nous utilisons les développements basse température (LTE) pour déterminer l'amplitude de la variation des rapports d'énergie de surface avec la température.

### 4.3.2 États excités d'une surface en LTE

En prenant comme état de référence une surface de fer $(hkl)$, la création d'adlacunes $(adV)$, d'adatomes de fer $(adFe)$ ou d'amas de ces derniers $(adV_n$ et $adFe_n)$, peut être traité comme une excitation de la surface parfaite. Les LTE sont donc tout à fait indiqués pour déterminer la concentration d'équilibre de ces défauts sur la surface [12, 136, 179, 51]. Les équations présentées le chapitre 1 sont transposées directement au cas qui nous intéresse ici : le nombre de sites cristallins $N_s$ devient simplement le nombre de sites de surface. Par commodité pour la suite, nous commencerons par calculer les potentiels chimiques $\mu_{adFe}$ et $\mu_{adV}$ qui correspondent respectivement à la création d'un $adFe$ ou d'une $adV$. En raisonnant de cette manière, nous pourrons exprimer les concentrations d'$adFe$ et d'$adV$ isolés comme $[adFe] = \exp(\mu_{adFe}/k_BT)$ et $[adV] = \exp(\mu_{adV}/k_BT)$, par analogie avec le paragraphe 1.4.2.2, où la concentration de lacunes isolées dans le volume s'écrivait : $[V_{mono}] = \exp(\mu_{V\mathrm{Fe}}/k_BT)$. La Fig. 4.13 schématise les transformations qui nous permettent de calculer $\mu_{adV}$ (Fig. 4.13 a) et $\mu_{adFe}$ (Fig. 4.13 b).

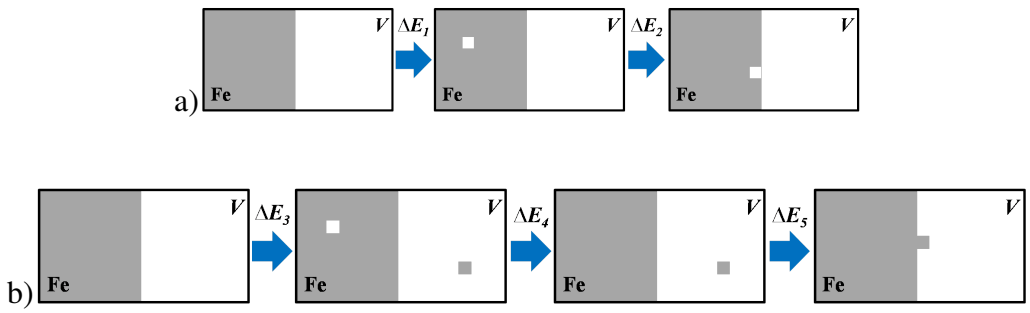



FIGURE 4.13 – Opérations mathématiques permettant de calculer : a) le potentiel chimique de formation d'une adlacune$\mu_{adV}$ ; b) le potentiel chimique de formation d'un adatome de fer $\mu_{adFe}$.

En partant d'une surface $(hkl)$ parfaite, on commence par créer une lacune dans le volume de fer, avec un coût énergétique $\Delta E_1 = -\mu_{V\mathrm{Fe}} = \mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$, où $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$ l'énergie libre de formation d'une lacune isolée dans un volume de fer pur, calculée d'après l'Eq. 1.38. Ensuite, cette lacune est échangée avec un atome de fer de surface. Les atomes de fer de surface forment $n_\lambda^{\{hkl\}}$ liaisons Fe-$V$ au $\lambda^{ème}$ nn, et $z_\lambda - n_\lambda^{\{hkl\}}$ liaisons Fe-Fe au $\lambda^{ème}$ nn. Les nombres de liaisons hétérogènes par famille de surface $n_\lambda^{\{hkl\}}$ sont récapitulées dans le Tableau 4.4. La différence d'énergie $\Delta E_2$ associée à cette transformation s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta E_2 = \sum_\lambda \Big\{ & n_\lambda^{\{hkl\}} \varepsilon_\lambda^{VV} + \left(z_\lambda - n_\lambda^{\{hkl\}}\right) \varepsilon_\lambda^{VFe} - z_\lambda \varepsilon_\lambda^{VFe} \\ & + z_\lambda \varepsilon_\lambda^{FeFe} - n_\lambda^{\{hkl\}} \varepsilon_\lambda^{FeV} - \left(z_\lambda - n_\lambda^{\{hkl\}}\right) \varepsilon_\lambda^{FeFe} \Big\} \\ = & -\sum_\lambda n_\lambda^{\{hkl\}} \omega_\lambda^{FeV}. \end{aligned} \tag{4.7}$$

On en déduit le potentiel chimique de création d'adlacunes (en suivant les conventions de signe du § 1.4.2.2) :

$$\mu_{adV} = -\Delta E_2 - \Delta E_1 = -\mathcal{F}^f(V)_{|Fe} + \sum_\lambda n_\lambda^{\{hkl\}} \omega_\lambda^{FeV}. \tag{4.8}$$

Avec un raisonnement similaire, nous écrivons les différences d'énergie $\Delta E_3$ (échange entre un atome de fer du volume de fer et une lacune du volume de lacunes), $\Delta E_4$ (suppression d'une lacune depuis le volume de fer) et $\Delta E_5$ (échange entre une lacune de surface et un atome de fer isolé dans le volume de lacunes) :

$$\Delta E_3 = \sum_\lambda z_\lambda \left(\varepsilon_\lambda^{FeV} + \varepsilon_\lambda^{FeV} - \varepsilon_\lambda^{FeFe} - \varepsilon_\lambda^{VV}\right) = \sum_\lambda z_\lambda \omega_\lambda^{FeV}, \tag{4.9}$$

$$\Delta E_4 = \mu_{V\mathrm{Fe}} = -\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}, \tag{4.10}$$

$$\Delta E_5 = \sum_\lambda \left\{ n_\lambda^{\{hkl\}} \varepsilon_\lambda^{FeFe} + \left( z_\lambda - n_\lambda^{\{hkl\}} \right) \varepsilon_\lambda^{VFe} - z_\lambda \varepsilon_\lambda^{VFe} \right.$$
$$\left. + z_\lambda \varepsilon_\lambda^{VV} - n_\lambda^{\{hkl\}} \varepsilon_\lambda^{VFe} - \left( z_\lambda - n_\lambda^{\{hkl\}} \right) \varepsilon_\lambda^{VV} \right\}$$
$$= - \sum_\lambda n_\lambda^{\{hkl\}} \omega_\lambda^{FeV}. \tag{4.11}$$

Il s'en suit :

$$\mu_{adFe} = -\Delta E_5 - \Delta E_4 - \Delta E_3 = \mathcal{F}^f(V)_{|Fe} + \sum_\lambda \left( n_\lambda^{\{hkl\}} - z_\lambda \right) \omega_\lambda^{FeV}. \tag{4.12}$$

Il est intéressant de vérifier que dans le cas particulier où $\forall \lambda$, $n_\lambda^{\{hkl\}} = z_\lambda/2$, $\mu_{adV} = \mu_{adFe} = 0$ en utilisant l'Eq. 1.7. Ce cas particulier correspond à l'ajout ou la suppression d'un atome de fer sur une marche de la surface (Fig. 4.14), où l'énergie de surface n'est pas modifiée. C'est ce cas particulier qui est largement utilisé pour définir l'énergie de formation d'une lacune dans un métal pur (*cf.* Fig. 1.7).

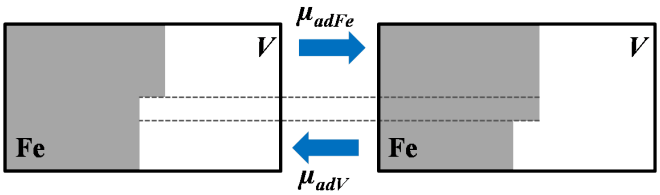



FIGURE 4.14 – Schéma présentant une surface d'orientation particulière et telle que $n_\lambda^{\{hkl\}} = z_\lambda/2$. La création d'un adatome de fer ou d'une adlacune ne modifie pas l'énergie de surface, d'où $\mu_{adV} = \mu_{adFe} = 0$.

L'évolution en température de l'énergie de surface effective des surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$ est calculée en ne prenant en compte que les niveaux d'excitation correspondant à la création d'une adlacune (ou d'un adatome de Fe), et le premier contre-terme qui correspond à deux monomères sans interaction. L'énergie de surface ainsi obtenue est effective dans le sens où elle inclut la stabilisation énergétique due à la création de défauts de surface. Si l'on prend en compte plus de termes dans le LTE, et notamment les paires d'adlacunes et d'adatomes de fer, il existe des intervalles de températures où le LTE diverge au sens donné dans l'annexe D, c'est-à-dire que les niveaux d'excitation successifs sont de plus en plus probables. Dans l'annexe D, nous avons interprété cette divergence du LTE comme une transition de phase. Dans le cas présent, cette transition se résume à la création d'une nouvelle surface. Rappelons que l'état de base choisi pour cette étude est une surface $(hkl)$ et le système est constitué de $N_s$ sites qui forment le plan cristallographique $(hkl)$ adjacent à la surface étudiée. La divergence du LTE traduit donc la possibilité de remplacer tous les atomes de fer appartenant initialement à ce plan par des lacunes, créant ainsi une nouvelle interface Fe/$V$ d'orientation $(hkl)$, décalée par rapport à l'interface initiale. En d'autres termes, les surfaces peuvent avoir des défauts isolés (adlacunes et adatomes de fer), mais dès lors que deux défauts du même type se regroupent, il peut exister (en fonction de la température) une force motrice thermodynamique conduisant à la croissance de ces petits amas de défauts. Pour simplifier la discussion, nous avons donc choisi de ne considérer que deux niveaux d'excitations dans nos développements basse

température de l'énergie de surface. La prise en compte de la variation (en fonction de la température) du nombre de niveaux d'excitation à inclure dans le LTE n'affecte pas les résultats numériques de manière appréciable. Ces conclusions sont qualitativement en accord avec ce que l'on observe dans les simulations Monte Carlo (*e.g.* Figs. 4.11 et 4.12) : les défauts sont exclusivement situés sur les bords et les coins de la cavité, et pas sur les surfaces $\{100\}$ ou $\{110\}$. Ces interfaces abruptes présentent donc une concentration très faible de défauts, ce qui s'accorde avec l'idée qu'une nouvelle interface est systématiquement créée dès lors qu'une agglomération de défauts apparaît.

À l'équilibre thermique, l'énergie libre de surface $\gamma_{hkl}$ s'écrit, d'après l'Eq. 1.21) :

$$\begin{aligned}\gamma_{hkl} = \gamma^0_{hkl} \\ &- k_B T \left( \exp\left[\frac{\mu_{adFe}}{k_B T}\right] + g_2 \exp\left[\frac{2\mu_{adFe}}{k_B T}\right]\right) \\ &- k_B T \left( \exp\left[\frac{\mu_{adV}}{k_B T}\right] + g_2 \exp\left[\frac{2\mu_{adV}}{k_B T}\right]\right),\end{aligned} \tag{4.13}$$

où $\gamma^0_{hkl}$ désigne l'énergie de surface $\{hkl\}$ calculée à T=0 K. D'après notre Hamiltonien de paires, $\gamma^0_{100} = 1.40$ eV/at et $\gamma^0_{110} = 0.98$ eV/at. Le coefficient $g_2$ vaut $-5/2$ et $-7/2$, respectivement pour les surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$. En toute rigueur, l'Eq. 4.13 devrait également contenir un terme relatif aux niveaux d'excitation du fer pur et du vide : rappelons que l'énergie de surface telle qu'elle est définie à l'Eq. 4.1 est une différence d'énergie. Dans la pratique, les niveaux d'excitations correspondant aux lacunes libres dans le fer et aux atomes de fer isolés dans le vide sont négligeables à l'équilibre et n'affectent pas la valeur de $\gamma_{hkl}$.

L'application de l'Eq. 4.13 montre que les concentrations d'équilibre de défauts de surface sont trop faibles pour impacter significativement le rapport $\kappa = \gamma_{100}/\gamma_{110}$ (*cf.* la courbe verte de la Fig. 4.15). En effet, les variations de $\gamma_{100}$ $(\gamma_{110})$ restent inférieures à $\sim 10^{-3}$ $\left(\sim 10^{-4}\right)$ sur tout l'intervalle de température. Il est cependant intéressant de noter que ces variations d'énergie de surface dépendent de l'orientation cristallographique de la surface, ce qui signifie que si les concentration d'équilibre de défauts augmentaient, on pourrait potentiellement observer un changement de forme de la cavité.

Revenons sur le calcul des potentiels chimiques de création d'adlacunes et d'adatomes de fer. Dans ce calcul, nous supposons que les lacunes proviennent d'un vide infini. Cependant, les adlacunes ne se mettent pas à l'équilibre vis-à-vis d'un vide infini [3] qui serait localisé en surface de l'échantillon par exemple, mais plutôt vis-à-vis de la cavité à laquelle elles sont liées, du fait de sa proximité. Or, la concentration d'équilibre de lacunes imposée par une cavité dépend de sa taille, à cause de l'effet Gibbs-Thomson : plus une cavité est petite et plus la concentration de lacunes proche de la cavité est élevée. Ainsi, la concentration d'équilibre de défauts de surface, est susceptible d'augmenter à cause de l'effet Gibbs-Thomson. La modification $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$ due à l'effet Gibbs-Thomson s'écrit (en approximant la cavité par une sphère pour simplifier les calculs) :

$$GT = \frac{2\rho_s \Omega_{at} \gamma_s}{R_{cav}}, \tag{4.14}$$

où $\rho_s$ et $\gamma_s$ sont les densités atomiques et énergies de surface moyennes, $\Omega_{at}$ est le volume associé à un site du réseau BCC ($\Omega_{at} = a^3/2$), et $R_{cav}$ est le rayon de la cavité. Dans notre exemple où la cavité ne se

3. Une dislocation pourrait également jouer ce rôle. Une dislocation n'est certes pas un vide infini mais elle impose la même énergie de formation de lacunes.

compose que de deux surfaces, $\rho_s\gamma_s = (\rho_{100}\gamma_{100} + \rho_{110}\gamma_{110})/2 = 1.39\ at.a^{-2}$. Les potentiels chimiques $\mu_{adFe}$ et $\mu_{adV}$ s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}\mu_{adFe} &= \mathcal{F}^f(V)_{|Fe} + \sum_\lambda \left(n_\lambda^{\{hkl\}} - z_\lambda\right)\omega_\lambda^{FeV} + GT \\ \mu_{adV} &= -\mathcal{F}^f(V)_{|Fe} + \sum_\lambda n_\lambda^{\{hkl\}}\omega_\lambda^{FeV} - GT.\end{aligned} \tag{4.15}$$

Pour ce type de calculs, nous avons montré qu'il était primordial de bien étudier la convergence du LTE (*cf.* annexe D). De plus, les contre-termes doivent être pris en compte car l'effet Gibbs-Thomson n'est important que sur les petites cavités, et celles-ci ont des petites surfaces, ce qui signifie qu'un ou deux défauts correspondent déjà à des concentrations de surface de quelques dizaines de pourcents. Cette remarque laisse apparaître une force motrice thermodynamique importante pour la croissance des petites cavités : l'ajout d'une adlacune à une autre (ou un amas) déjà présente en surface est toujours exothermique et mène donc à la formation d'un plan complet (limité par le fait que le nombre de sites de surface $N_s$ est fini) : la cavité grossit. Cet effet diminue avec la taille de la cavité puisque l'effet Gibbs-Thomson diminue, et donc les concentrations d'équilibre de défauts diminuent aussi. Dans la réalité, la croissance des cavités par la nécessité de créer des sites cristallographiques à nombre d'atomes de fer constants, ce qui requiert la diffusion à longue distance des atomes de fer, ainsi que par le mûrissement d'Ostwald, autre phénomène résultant de l'effet Gibbs-Thomson, qui privilégie la croissance des grosses cavités aux dépends des petites lorsque plusieurs cavités sont dans le système.

La Fig. 4.15 montre l'évolution du rapport $\kappa = \gamma_{100}/\gamma_{110}$ en fonction de la température pour différentes tailles de cavités. Plus la cavité est petite est plus $\kappa$ est faible, ce qui signifie que les cavités évoluent théoriquement vers des formes d'équilibre plus "cubiques". Cet effet reste cependant faible, $0.99 \leq \kappa \leq 1.01$. Lorsque la taille de la cavité augmente, l'évolution en température de $\kappa$ se rapproche logiquement de celle obtenue pour une cavité de taille infinie, c'est-à-dire sans prise en compte de l'effet Gibbs-Thomson.

Pour mieux comprendre ces résultats, il est intéressant de regarder, à taille de cavité fixée ($R_{cav} = 5$ nm Fig. 4.16a, et $R_{cav} = 20$ nm Fig. 4.16b), l'évolution des populations de défauts de surface avec la température. Les adatomes de fer sont plus probables que les adlacunes à basse température seulement. La température où les $adV$ deviennent plus probables que les $adFe$ augmente avec la taille de la cavité. De plus, il y a toujours plus de défauts sur les surfaces de type $\{100\}$ que sur celles de type $\{110\}$, ce qui explique la tendance des cavités à être plus cubiques avec la prise en compte de ces effets de température. Cependant l'écart entre les concentrations de défauts sur chaque type de surface diminue lorsque la température augmente, d'où l'apparition d'un minimum autour de T = 1100 K pour la cavité de rayon 5 nm de la Fig. 4.15.

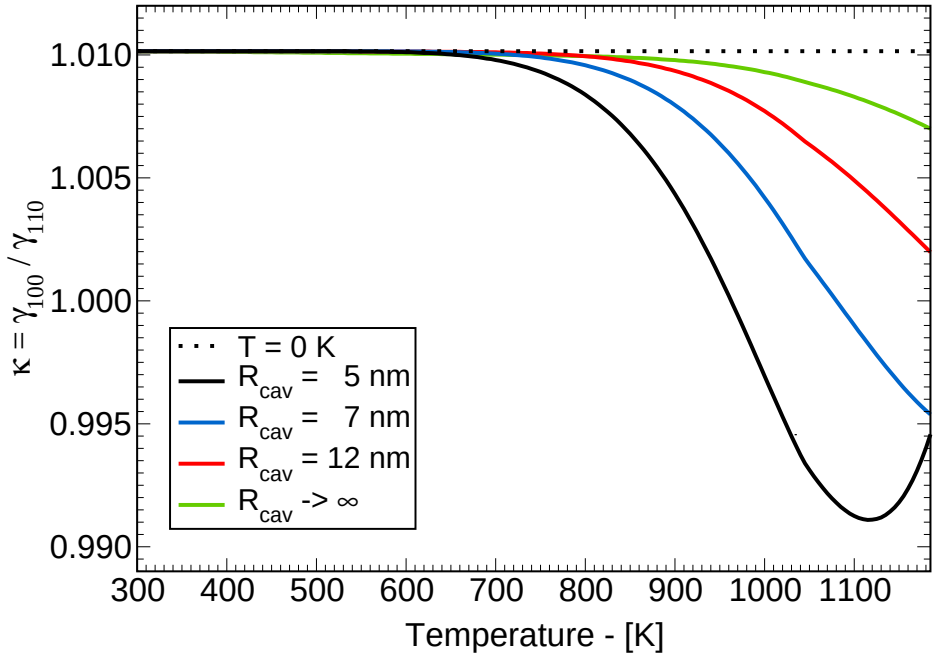



FIGURE 4.15 – Modification du rapport d'énergie de surface $\kappa$ en fonction de la température, dû à la création de défauts d'équilibre sur les surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$. La ligne en pointillées correspond à la valeur de $\kappa$ sans prise en compte des défauts de surface, et la ligne verte montre l'influence des défauts de surface pour une cavité de taille infinie. Les courbes noire, bleue et rouge montre la variation de $\kappa$ pour une taille croissante de cavité : la concentration d'équilibre de défauts de surface est alors fixée par la taille de la cavité (effet Gibbs-Thomson).

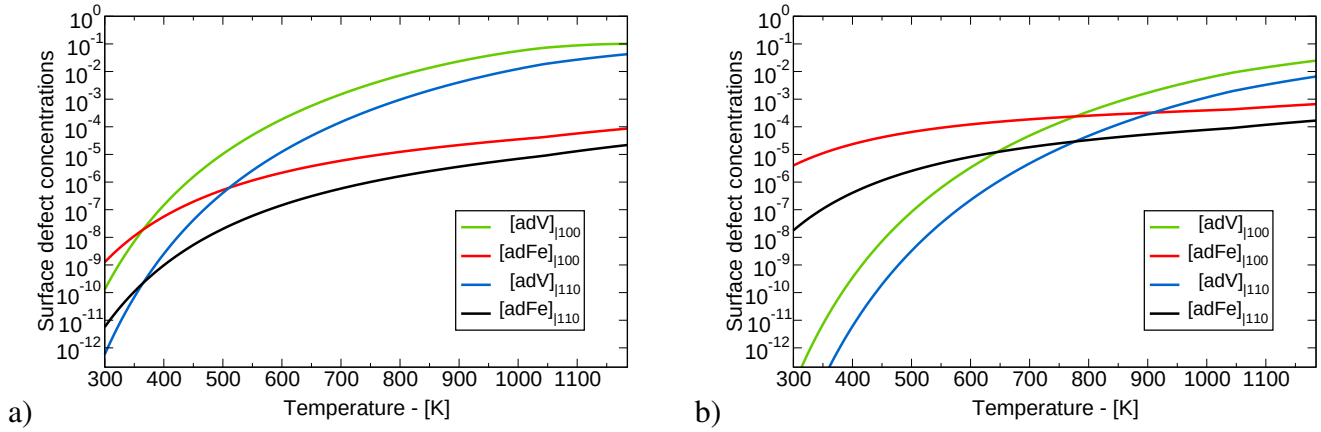



FIGURE 4.16 – Distributions d'équilibre des défauts de surface sur les plans $\{100\}$ et $\{110\}$ pour deux tailles de cavités : $R_{cav} = 5$ nm (a) et $R_{cav} = 20$ nm (b).

En résumé, la prise en compte des concentrations d'équilibre de défauts de surface semble stabiliser les surfaces de type $\{100\}$ par rapport aux surfaces de type $\{110\}$, ce qui expliquerait une évolution des cavités vers des formes plus cubiques lorsque la température augmente. Cet effet est d'autant plus marqué que la cavité est petite, grâce à l'effet Gibbs-Thomson. En pratique, il reste cependant faible

(les variations de $\kappa$ sont inférieures à 0.02), et il semble difficile de réussir à mettre en évidence ce changement de forme avec la température expérimentalement. Soulignons enfin que nous utilisons un modèle d'interaction très simple, et que l'aspect quantitatif des résultats évoqués dans ce paragraphe est susceptible de changer en fonction de l'énergie réelle de création d'une adlacunes ou d'un adatome.À notre connaissance, ces quantités n'ont pas été calculées en DFT.

### 4.3.3 Forme d'équilibre d'une cavité : effets de taille finie

La construction géométrique de Wulff telle que nous l'avons présentée dans la Sec. 4.2 est rigoureuse pour un milieu continu, et la forme d'équilibre qui en résulte est alors indépendante de la taille de l'objet étudié. Les cavités qui font l'objet de ce chapitre sont modélisées par un ensemble de lacunes qui occupent les sites substitutionnels du réseau BCC. Nous avons cherché à déterminer la taille de cavité à partir de laquelle la forme d'équilibre de la cavité n'est plus affectée par le fait qu'elle est construite sur un réseau discret. Cette taille est à comparer avec la taille des objets observés en MET, afin de déterminer si la construction de Wulff fournit une bonne approximation de la forme théorique de ces objets ou non.

Soit une cavité parfaitement symétrique (i.e. les surfaces appartenant à une même famille sont identiques en aire et en forme) facettée selon deux famille de plans cristallographiques pour simplifier la démonstration : $\{100\}$ et $\{110\}$. Dans une cavité donnée, les aires d'une des surfaces de chaque famille seront notées respectivement $s_{100}$ et $s_{110}$. D'après la construction de Wulff, les rapports d'énergie de surface imposent la forme de la cavité, et donc les rapports de surfaces d'orientation donnée, soit :

$$\frac{s_{100}}{s_{110}} = f\left(\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}}\right), \tag{4.16}$$

où $f$ est une fonction calculable en s'appuyant sur la construction de Wulff. Chaque surface a une densité atomique donnée (respectivement $\rho_{100}$ et $\rho_{110}$) et contient un nombre entier d'atomes ($n_{100}$ et $n_{110}$), dû à la nature discrète du réseau. Il s'en suit :

$$\frac{n_{100}\rho_{110}}{n_{110}\rho_{100}} = f\left(\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}}\right). \tag{4.17}$$

On voit dans cette expression que si l'on fixe $n_{100}$ (entier), $n_{110}$ est également imposé car $f\left(\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}}\right)$, $\rho_{110}$ et $\rho_{100}$ sont des quantités connues, la première par la construction de Wulff, et les deux suivantes par la cristallographie du système. Or $n_{110}$ est supposé être un nombre entier. On comprend alors que l'Eq. 4.17 est rarement vérifiée. Une autre manière de traiter cette équation est d'imposer à $n_{100}$ et $n_{110}$ de prendre des valeurs entières (de cette manière on fixe la taille de la cavité), et de déduire le rapport d'énergie de surface qui correspondrait à ces nombres :

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{110}} = f^{-1}\left(\frac{n_{100}\rho_{110}}{n_{110}\rho_{100}}\right). \tag{4.18}$$

Ainsi à taille de cavité fixée, le rapport d'énergies de surface mesuré expérimentalement, pourrait dépendre de la taille des cavités. Pour quantifier ces effets nous proposons un calcul des nombres magiques des cavités, c'est à dire des tailles de cavités (ou nombres de sites) qui permettent de construire une cavité sur le réseau BCC, et le rapport d'énergie de surface associé à cette cavité.

Nous commençons par utiliser la construction de Wulff pour donner le lien théorique, *i.e.* dans un espace continu, entre le rapport d'énergies de surface $\kappa = \gamma_{100}/\gamma_{110}$ et les dimensions de la cavité ($d_A$, $d_B$

et $d_C$), définies dans la Fig. 4.17 a). La Fig. 4.17 b) montre une partie de la projection de la construction de Wulff selon la direction $(001)$. Cette projection permet de calculer les distances $d_A = 2AM$ et $d_B = 2BM$.

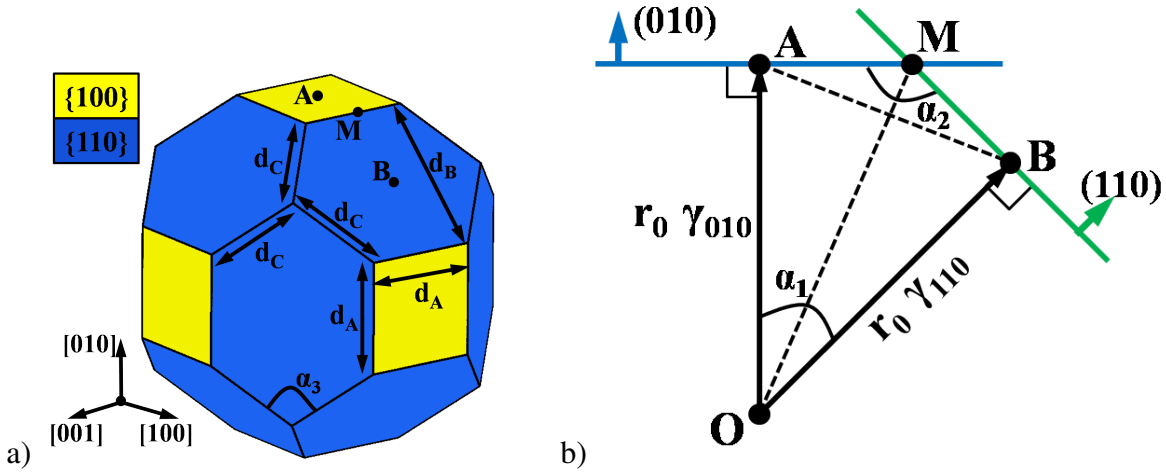



FIGURE 4.17 – Définition des distances et angles utiles pour le calcul du volume et des surfaces de la cavité : a) sur une vue 3D ; b) sur une coupe de la cavité selon un plan $(001)$ passant par son centre.

Le produit scalaire entre les vecteurs $(110)$ et $(010)$ donne $\alpha_1 = \pi/4$, ce qui permet d'en déduire $\alpha_2 = \pi - \alpha_1 = 3\pi/4$. En appliquant le théorème d'Al-Kashi dans les triangles AOB et AMB on obtient une relation entre les longueurs AM et BM :

$$\begin{aligned} AB^2 &= (r_0\gamma_{010})^2 + (r_0\gamma_{010})^2 - 2r_0\gamma_{010}r_0\gamma_{010}\cos(\alpha_1) \\ &= r_0^2\left[\gamma_{010}^2 + \gamma_{110}^2 - \sqrt{2}\gamma_{010}\gamma_{110}\right], \\ AB^2 &= AM^2 + BM^2 - 2AM.BM\cos(\alpha_2) \\ &= AM^2 + BM^2 + \sqrt{2}AM.BM, \end{aligned} \tag{4.19}$$

$$r_0^2\left[\gamma_{010}^2 + \gamma_{110}^2 - \sqrt{2}\gamma_{010}\gamma_{110}\right] = AM^2 + BM^2 + \sqrt{2}AM.BM. \tag{4.20}$$

Une autre relation est obtenue en appliquant le théorème de Pythagore dans les triangles AOM et BOM :

$$\begin{aligned} OM^2 &= (r_0\gamma_{010})^2 + AM^2 \\ OM^2 &= (r_0\gamma_{110})^2 + BM^2, \end{aligned} \tag{4.21}$$

$$(r_0\gamma_{010})^2 + AM^2 = (r_0\gamma_{110})^2 + BM^2. \tag{4.22}$$

En combinant les Eqs. 4.20 et 4.22, on obtient une relation du second ordre pour le rapport $AM/BM$ :

$$\left(1-\frac{1-\sqrt{2}\kappa+\kappa^2}{1-\kappa^2}\right)\left(\frac{AM}{BM}\right)^2+\sqrt{2}\frac{AM}{BM}+1+\frac{1-\sqrt{2}\kappa+\kappa^2}{1-\kappa^2}=0. \tag{4.23}$$

Une des deux racines est négative ($AM/BM=-1/\kappa$ ce qui n'a pas de sens physique) et l'autre est une fonction de $\kappa$ uniquement :

$$\frac{d_A}{d_B}=\frac{AM}{BM}=\frac{2-\sqrt{2}\kappa}{2\kappa-\sqrt{2}}. \tag{4.24}$$

Soit $\alpha_3$ l'angle entre deux directions $\langle 111\rangle$ consécutives, *i.e.* appartenant à la même surface de la famille $\{110\}$. $\alpha_3$ est imposé par le cristal. On le calcule par exemple en faisant le produit scalaire entre les directions $[11\bar{1}]$ et $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ qui appartiennent au plan $(1\bar{1}0)$ :

$$\begin{bmatrix}1\\1\\\bar{1}\end{bmatrix}.\begin{bmatrix}\bar{1}\\\bar{1}\\\bar{1}\end{bmatrix}=-1=\sqrt{3}\sqrt{3}\cos(\alpha_3), \tag{4.25}$$

soit $\alpha_3=\arccos(-1/3)$=109.5°. Encore une fois on utilise le théorème d'Al-Kashi pour déduire le rapport $d_C/d_B$ :

$$d_B^2=d_C^2+d_C^2-2d_C^2\cos(\alpha_3), \tag{4.26}$$

soit :

$$\frac{d_C}{d_B}=\sqrt{\frac{3}{8}}. \tag{4.27}$$

La Fig. 4.18 montre une projection de la cavité selon la direction $(100)$. Les disques gris représentent les colonnes d'atomes de fer autour de la cavité, et il y a un décalage de $a/2$ entre les disques gris clairs et gris foncés. Les calculs de cette section se font sous l'hypothèse que la cavité est symétrique, au sens où toutes les surfaces appartenant à une même famille de plans cristallographiques $\{hkl\}$ sont identiques. De cette hypothèse découle l'égalité $d_E=d_F$, sans quoi il existerait plusieurs distances $d_C$. On en déduit que $d_E=d_B/\sqrt{2}$, et donc que $\phi=2r_0\gamma_{010}=d_A+2d_E=d_A+\sqrt{2}d_B$ (où $\phi$ est le "diamètre" de la cavité, calculé selon une direction $\langle 100\rangle$). Le réseau cristallin impose de plus : $d_A=na$ et $d_E=ma$, avec $n\epsilon\mathbb{N}$ et $m\epsilon\mathbb{N}$. Sans ces conditions, il n'est pas possible de construire une cavité symétrique.

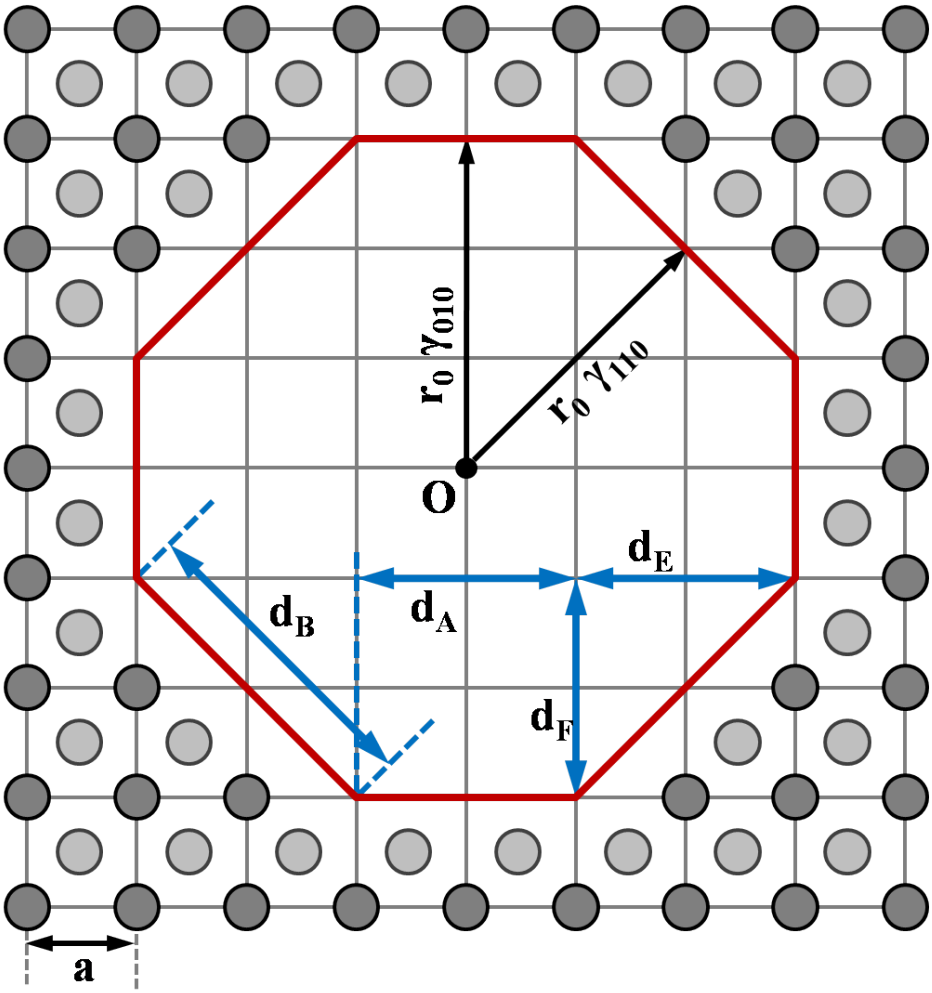



FIGURE 4.18 – Définition des distances caractéristiques de la cavité selon un plan de coupe d'orientation $(001)$ et passant par son centre. Les disques gris représentent les colonnes atomiques des atomes de fer qui entourent la cavité, la différence de nuances indiquant un décalage de $\left(00\frac{a}{2}\right)$ entre ces colonnes. Les dimensions de la cavité sont mises en relation avec le paramètre de maille $a$ de la matrice de fer environnante.

On peut alors écrire la relation suivante qui permet d'obtenir le rapport d'énergies de surfaces $\kappa = \gamma_{010}/\gamma_{110}$ en fonction des entiers $n$ et $m$ :

$$\frac{\phi}{a} = n + 2m = n\left(1 + \sqrt{2}\frac{2\kappa - \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}\kappa}\right). \tag{4.28}$$

On peut réécrire cette relation en isolant $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{2n+m}{n+m}. \tag{4.29}$$

Lorsque $n$ et $m$ parcourent l'ensemble $\mathbb{N}$, l'Eq. 4.29 donne tous les rapports d'énergies de surfaces qui sont compatibles avec le réseau BCC. Reste à en déduire les nombres magiques correspondants, *i.e.* le nombre total de lacunes incluses dans une cavité pour laquelle $n$ et $m$ sont connus.

Pour faire cela, nous commençons par calculer le volume total de la cavité, en fonction des distances $d_A$, $d_B$, $d_C$ et $d_E$. La cavité est tout d'abord découpée en trois barreaux identiques délimités par deux surfaces de type $\{100\}$ en opposition (les surfaces $\{100\}$ sont représentées en jaune sur la Fig. 4.19 a).

$$\mathcal{V}_1 = 3\,(d_A + 2d_E) \times d_A \times d_A - 2d_A^3. \tag{4.30}$$

Le terme $-2d_A^3$ vient du fait qu'il ne faut pas compter la partie centrale 3 fois. Ainsi $\mathcal{V}_1$ correspond au volume total de la forme géométrique représentée Fig. 4.19 a). On écrit ensuite le volume $\mathcal{V}_2$ du prisme triangulaire délimité par les segments rouges sur la Fig. 4.19 b). La surface colorée en bleu sur ce schéma appartient à la famille $\{110\}$.

$$\mathcal{V}_2 = d_A \times \frac{d_E \times d_E}{2}. \tag{4.31}$$

La cavité contient 12 volume identiques à $\mathcal{V}_2$. Reste à calculer le volume des "coins" (8 dans la cavités), constitués de deux tétraèdres partageant une base commune (triangle équilatéral de côté $d_B$) et représentés sur les Figs. 4.19 c) et 4.19 d), ayant pour volumes respectifs $\mathcal{V}_3$ et $\mathcal{V}_4$.

$$\mathcal{V}_3 = \frac{d_B^2}{4\sqrt{3}} \times \frac{d_B}{\sqrt{6}}, \tag{4.32}$$

$$\mathcal{V}_4 = \frac{d_B^2}{4\sqrt{3}} \times \sqrt{d_C^2 - \frac{d_B^2}{3}}. \tag{4.33}$$

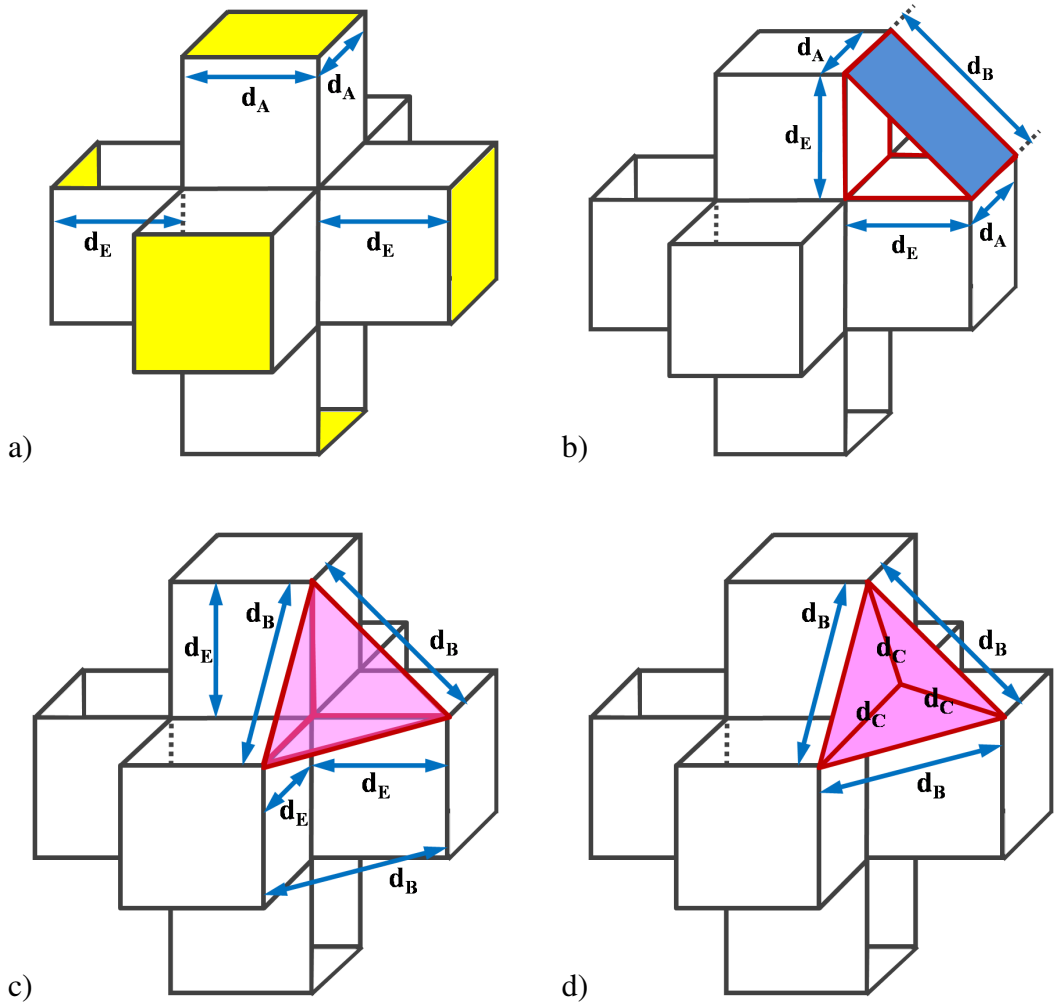



FIGURE 4.19 – Schéma des différentes portions de volume de la cavité, $\mathcal{V}_1$, $\mathcal{V}_2$, $\mathcal{V}_3$ et $\mathcal{V}_4$ étant représentées respectivement sur les schémas a), b), c) et d).

Le volume total de la cavité s'exprime donc en fonction des longueurs $d_A$, $d_B$, $d_C$ et $d_E$ :

$$\mathcal{V}_{tot} = \mathcal{V}_1 + 12 \times \mathcal{V}_2 + 8 \times (\mathcal{V}_3 + \mathcal{V}_4)\,. \tag{4.34}$$

En utilisant les relations précédentes entre ces 4 longueurs, le volume total peut être exprimé en fonction de deux variables seulement parmi les trois suivantes : $n$, $m$ et $\kappa$.

Pour connaître le nombre total de lacunes (ou de sites) qui composent la cavité contrainte par la relation 4.29, *i.e.* connaître les nombres magiques, il faut calculer le nombre de lacunes à l'intérieur de la cavité, c'est-à-dire qui ne font pas partie des surfaces, des bords ou des coins de la cavité. Diviser $\mathcal{V}_{tot}$ par le volume atomique $\Omega_{at}$ ne donne pas le résultat car les lacunes des surfaces, des bords et des coins participent elles aussi au volume total de la cavité, notamment pour les petites tailles. Nous devons donc calculer le nombre de lacunes appartenant à chaque surface, bord et coin, ainsi que la fraction de volume qui fait partie de la cavité en fonction de leur position.

Pour commencer considérons les projections des surfaces $(100)$ et $(110)$ selon leur normale, schématisés Fig. 4.20 a) et 4.20 b), respectivement. Les aires des surfaces $s_{100}$et $s_{110}$ sont calculées à partir des

distances $d_A$, $d_B$ et $d_C$ : $s_{100} = d_A^2$ et $s_{110} = d_B\left(d_A + \sqrt{d_C^2 - (d_B/2)^2}\right)$. Seulement la moitié de la surface atomique des atomes de bords (en vert pour les bords orientés selon les directions $\langle 100 \rangle$ et en orange pour les bords orientés selon les directions $\langle 111 \rangle$) est incluse dans les surfaces. Les coins (en rouge), totalisent une surface atomique pour la surface $s_{100}$ ($4 \times \frac{1}{4}$) et deux surfaces atomiques pour la surface $s_{110}$ (la somme des angles sur les 6 coins vaut $4\pi = 2 \times 2\pi$). Les bords $\langle 100 \rangle$ (en vert) contiennent $(n-1)$ lacunes. En considérant les relations entre les distance $d_B$ et $d_E$, on montre que les bords $\langle 111 \rangle$ (en orange) contiennent $(m-1)$ lacunes. On en déduit le nombre d'atome inclus à l'intérieur d'une surface $\{100\}$ ($n_{100}$, en jaune) ou d'une surface $\{110\}$ ($n_{110}$, en bleu) :

$$\begin{aligned} n_{100} &= \rho_{100} s_{100} - 1 - 4 \times \frac{1}{2}(n-1) \\ &= n^2 - 2n + 1, \\ n_{110} &= \rho_{110} s_{110} - 2 - 2 \times \frac{1}{2}(n-1) - 4 \times \frac{1}{2}(m-1) \\ &= 2mn + m^2 - n - 2m + 1. \end{aligned} \tag{4.35}$$

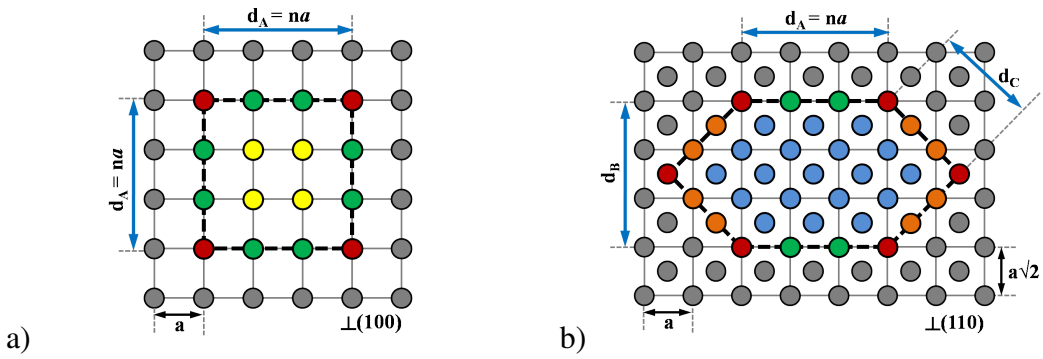



FIGURE 4.20 – Schéma représentant les deux familles de surface de la cavité en lien avec le réseau BCC : a)$\{100\}$ et b) $\{110\}$. Les couleurs représentent respectivement les lacunes situées à l'intérieur des surfaces $\{100\}$ (jaune) et $\{110\}$ (bleu), les lacunes à l'intersection entre deux surfaces $\{110\}$ (orange), les lacunes à l'intersection entre une surface $\{100\}$ et une surface $\{110\}$ (vert), et enfin les lacunes de coins (rouge, intersection entre trois surfaces $\{110\}$ ou intersection entre deux surfaces $\{110\}$ et une surface $\{100\}$).

Pour terminer, il suffit de calculer les portions de volumes de ces atomes de surfaces, de bords et de coins qui sont inclus dans le volume de la cavité. Le Tableau 4.8 récapitule ces informations.

| Type d'objet | Plan(s) impliqué(s) | Nombre d'objets | Nombre d'atomes par objet | Fraction de $\Omega_{at}$ |
|---|---|---|---|---|
| Surfaces | $\{100\}$ | 6 | $n^2-2n+1$ | $1/2$ |
| Surfaces | $\{110\}$ | 12 | $m(2n+m-2)-n+1$ | $1/2$ |
| Bords | $\{100\}/\{110\}$ | 24 | $n-1$ | $3/8$ |
| Bords | $\{110\}/\{110\}$ | 24 | $m-1$ | $1/3$ |
| Coins | $\{100\}/\{110\}/\{110\}$ | 24 | 1 | $7/24$ |
| Coins | $\{110\}/\{110\}/\{110\}$ | 8 | 1 | $1/3$ |
| Volume | - | 1 | $4m^3-6m^2+4m$ $+12mn(n+m-1)$ $+2n^3-3n^2+3n-1$ | 1 |

TABLE 4.8 – Fraction du volume atomique de chaque lacune appartenant à la cavité, en fonction de sa position.

On peut finalement en déduire le nombre $n_{vol}$ de lacunes à l'intérieur de la cavité :

$$\begin{aligned} n_{vol} = & \frac{\mathcal{V}_{tot}}{\Omega_{at}} \\ & -6\left(n^2-2n+1\right)\times\frac{1}{2} \\ & -12\left(m\left(2n+m-2\right)-n+1\right)\times\frac{1}{2} \\ & -24\left(n-1\right)\times\frac{3}{8} \\ & -24\left(m-1\right)\times\frac{1}{3} \\ & -24\times\frac{7}{24} \\ & -8\times\frac{1}{3}. \end{aligned} \tag{4.36}$$

Le calcul développé dans cette section est exact, et l'Eq. 4.36 doit donc donner rigoureusement un nombre entier. La Fig. 4.21 présente les nombres magiques de cavités obtenus par cette méthode, c'est-à-dire les rapports d'énergies de surfaces qui permettent de construire une cavité obéissant à la construction de Wulff sur un réseau BCC, en fonction du diamètre de la cavité[4]. Comme on peut s'y attendre, la "densité de nombres magiques" augmente avec la taille de la cavité, puisqu'on se rapproche du cas continu (à taille de cavité infinie) où la discrétisation du réseau n'affecte plus la forme d'équilibre de la cavité.

4. À titre d'information, voici quelques ordres de grandeur du nombre de lacunes correspondant à un diamètre de cavité donné :

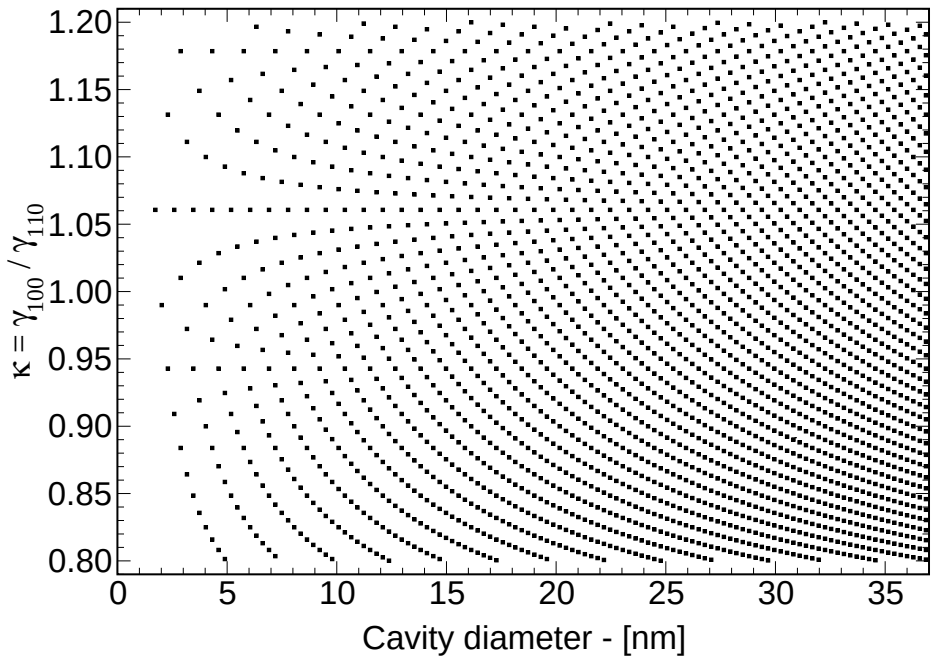



FIGURE 4.21 – Nombres magiques des cavités constituées uniquement de surfaces $\{100\}$ et $\{110\}$ du réseau BCC, en fonction de leur diamètre. Un nombre magique est une taille particulière qui permet de construire une cavité facettée parfaitement symétrique sur le réseau BCC. Le rapport $\kappa$ associé à ce nombre magique dépend de la proportion de chaque surface.

En pratique, le rapport d'énergie de surface est fixé par le matériau étudié, *e.g.* dans le cas du fer-$\alpha$ $\kappa_{mat} = 1.04$ [32]. La droite horizontale bleue de la Fig. 4.22a) est donc une contrainte du matériau. Les points intersectés par cette droite font apparaître les tailles de cavités qui sont compatibles avec le réseau cristallographique et avec la thermodynamique du matériau étudié. Nous pensons que ces tailles de cavités pourraient présenter une stabilité particulière. En effet, supposons qu'on ait mesuré expérimentalement une cavité de diamètre 25 nm dans un fer de $\kappa_{mat} = 1.04$. Cette taille de cavité ne correspond pas à un nombre magique pour ce système (*cf.* l'intersection entre les lignes bleue et verte de la Fig. 4.22b). On peut imaginer la construction de cette cavité de diamètre 25 nm de la manière suivante : on s'appuie sur une cavité dont la taille est donnée par le nombre magique immédiatement inférieur au point d'intersection considéré. Ensuite, le diamètre de la cavité est augmenté pour atteindre la taille désirée (25 nm) en créant des couches successives qui vont modifier le rapport d'énergies de surface effectif $\kappa^d$ de la cavité [5]. Dans l'exemple de la Fig. 4.22b), on peut aboutir de cette manière à une cavité de taille 25 nm [6] qui pourrait avoir un $\kappa^d = 1.037$ ou $\kappa^d = 1.043$. L'écart entre ce $\kappa^d$ et le $\kappa$ du matériau (1.04) peut être

| Diamètre - [nm] | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nombre de $V$ | $1.10^2$ | $1.10^4$ | $7.10^4$ | $2.10^5$ | $5.10^5$ | $9.10^5$ | $1.10^6$ | $2.10^6$ | $3.10^6$ |

5. L'exposant "$d$" précise que ce rapport d'énergie de surface effectif prend en compte la nature discrète du réseau.

6. Le diamètre effectif de la cavité ne sera exactement égal à 25 nm que dans de rares cas. En général, il y a un petit écart de taille pour deux nombres magiques situés l'un au-dessus de l'autre, comme on peut le voir par exemple sur la Fig. 4.22b). En pratique, ces différences de diamètres ne seront détectées que si elles sont supérieures à la résolution spatiale de la technique expérimentale utilisée. Nous avons donc formulé notre explication en considérant comme égaux deux diamètres très proches l'un de l'autre.

traduit comme un écart à la stabilité thermodynamique optimale, *i.e.* si le réseau n'était pas discret. Un autre façon de réduire cet écart consiste à créer une cavité de 25 nm pour laquelle $1.037 < \kappa^d < 1.043$ (en s'appuyant sur un nombre magique situé dans cet intervalle), mais qui comprend des défauts : soit des défauts de surface comme ceux évoqués au § 4.3.2, soit des plans cristallographiques supplémentaires qui asymétrisent la cavité et par ce biais lui confèrent une entropie configurationnelle (une cavité asymétrique a différentes orientations possibles dans le cristal). Enfin, la Fig. 4.22b) montre également que pour une cavité de taille plus petite (*e.g.* de diamètre 10 nm, en orange), les nombres magiques sont plus espacés les uns des autres, les deux plus proches correspondant à des rapports d'énergies de surface $\kappa^d = 1.031$ ou $\kappa^d = 1.045$. Ainsi, on peut s'attendre à ce que les cavités de petite taille présentent en général plus de défauts (de surface ou de forme) que les grandes, pour éviter une trop grande déstabilisation énergétique. Précisons que nous avons mené cette réflexion sur des cavités de diamètre 10 nm et 25 nm, qui correspondent aux tailles observées expérimentalement, mais pour lesquelles les effets de taille finie sont faibles (la différence de $\kappa$ entre deux nombres magiques à taille donnée est de l'ordre de 0.01). Pour des tailles plus petites, *e.g.* une cavité de diamètre 4.3 nm, la différence de $\kappa$ entre deux nombres magiques est de l'ordre de 0.1, ce qui change qualitativement la forme de la cavité par rapport au cas idéal (milieu continu).

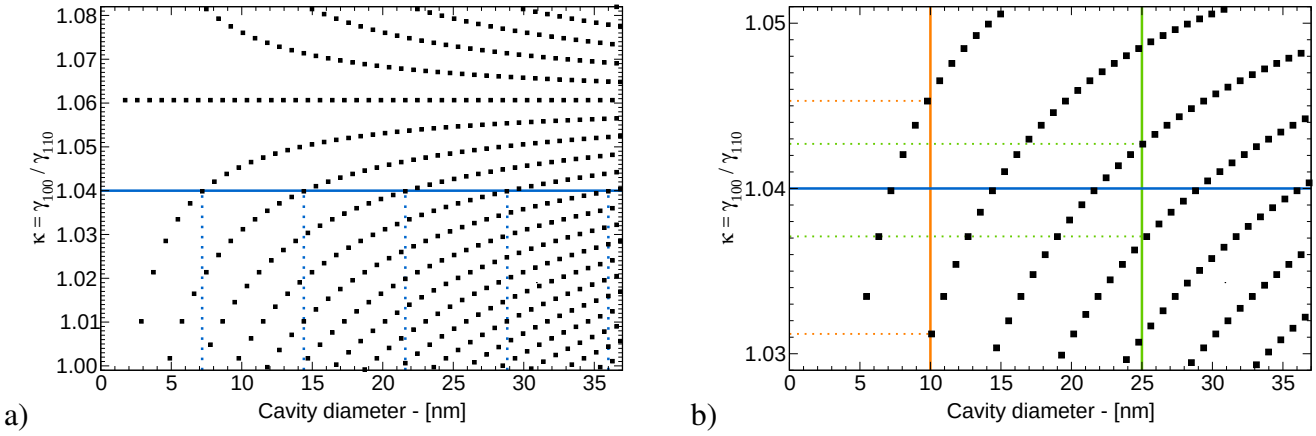



FIGURE 4.22 – Grossissement de différentes zones de la Fig. 4.21.

Si l'on suppose que les cavités qui correspondent aux nombres magiques ont une stabilité particulière par rapport aux autres, les résultats présentés ci-dessus fournissent une idée de la barre d'erreur attendue sur des mesures expérimentales. Par exemple, sur la Fig. 4.22b, on voit qu'une cavité de diamètre 25 nm avec un $\kappa = 1.04$ ne correspond pas à un nombre magique. Ainsi, cette figure montre que le $\kappa$ du matériau (*i.e.* pour une cavité de taille infinie) serait mesuré expérimentalement à $\pm 0.01$ près sur une cavité de 25 nm. Le diamètre serait quant à lui mesuré à $\pm 4$ nm. Ainsi, cette étude permet d'estimer, en fonction du matériau et du réseau cristallographique, la taille de cavités en dessous de laquelle on peut s'attendre à des effets de taille finie non négligeables.

On peut également imaginer utiliser ces données pour mesurer des énergies de bords (intersection entre deux facettes de la cavité), une quantité pour laquelle il n'existe pas de méthode de mesure expérimentale. Ces énergies de bords sont très importantes puisque ce sont elles qui pilotent la forme d'équilibre des petits objets (diamètre de l'ordre de quelques nanomètres) [201, 159, 126, 200]. Si l'on est capable de mesurer précisément les rapports d'énergies de surface de ces petits objets ($\kappa^d$) et de les comparer à ceux d'objets plus gros pour lesquels la nature discrète du réseau a un effet négligeable ($\kappa$), on peut alors

relier la différence $\left(\kappa^d - \kappa\right)$ aux énergies de bords en utilisant les données du Tableau 4.8. En effet, les cas $\kappa^d < \kappa$ et $\kappa^d > \kappa$ se distinguent par la proportion de chaque type de surface et de chaque type de bord pour les petits objets. Pour les gros objets, la contribution des bords est négligeable, et c'est pourquoi la différence de $\kappa$ entre un petit objet et un gros objet est directement reliée à l'énergie totale des bords. Nous n'avons pas encore réalisé ces calculs, mais espérons développer cette méthode plus en détail dans un futur proche.

Le raisonnement à nombre de lacunes fixé présente un intérêt majeur lorsqu'on réalise des simulations MC pour caractériser ces objets. En effet, les simulations MC ne peuvent pas être réalisées dans l'ensemble semi-grand-canonique car on obtiendrait soit une solution solide de fer contenant des mono-lacunes, soit une phase composée uniquement de lacunes. Il faut donc étudier les cavités dans l'ensemble canonique, c'est-à-dire en fixant le nombre de lacunes introduites dans la boîte de simulation. De cette manière, on introduit forcément un biais, car soit ce nombre correspond à un nombre magique et la forme d'équilibre est sans défauts, soit si ce n'est pas le cas, la forme d'équilibre contient un certain nombre de défauts de surface et/ou de forme dus à la différence entre le nombre de lacunes imposées et le nombre magique le plus proche. Connaître les nombres magiques du système permet donc d'avoir une idée du biais que l'utilisateur crée sur la forme d'équilibre obtenue en simulation MC.

Précisons que les calculs et réflexions de cette section sont valables pour n'importe quel alliage binaire avec tendance à la démixtion, et peuvent donc servir à étudier les propriétés thermodynamiques de précipités. Dans le système Fe-$V$, la faible concentration de défauts de surface implique que les nombres magiques varient peu avec la température. Si les cavités ou précipités contenant un nombre magique de constituants présentent effectivement une stabilité particulière, alors on s'attend à en observer les effets expérimentalement, par exemple lors de cinétiques de croissance ou de décroissance de ces objets (qui se feraient alors par paliers), ou alors en mesurant des distributions de taille de petits objets (qui présenteraient alors des pics à certaines tailles plutôt qu'une évolution continue).

## 4.4 Mécanismes d'évolution des cavités à l'échelle atomique

Jusqu'à présent nous nous sommes intéressés à la détermination de la forme d'équilibre d'une cavité, donc à ses propriétés thermodynamiques. Dans cette section, nous cherchons à obtenir une description qualitative des mécanismes qui, à l'échelle atomique, gouvernent l'évolution des populations de cavités : la coagulation entre deux cavités (§ 4.4.1), la dissolution d'une cavité (éjection de lacunes, § 4.4.3) et enfin la migration d'une cavité (§ 4.4.2). L'objectif à plus long terme serait de pouvoir prédire dans quelles conditions (température et taille des cavités) celles-ci croissent par migration et coagulation ou par dissolution et absorption de mono-lacunes (mûrissement d'Ostwald).

Comme précédemment, la thermodynamique des cavités est décrite par un Hamiltonien de paires $3^{èmes}$ et $4^{èmes}$ nn. L'énergie de col entre deux configurations est calculée via un modèle de type KRA (*cf.* Fig. 2.11). Il est possible de construire un modèle d'énergie de col qui soit beaucoup plus riche que le KRA sans alourdir les simulations MC de manière conséquente. Ce modèle repose sur un comptage astucieux des interactions à $n$-corps que la lacune (ou l'atome de fer) créé en position de col. Nous avons essayé d'ajuster un tel modèle, mais il n'était pas possible d'estimer la fiabilité de ce modèle car nous ne disposions pas de données suffisantes pour ajuster ses nombreux paramètres, et encore moins pour les vérifier. Évidemment, nous n'avons pas plus la possibilité de tester la validité de notre modèle de col KRA, mais ce modèle a l'avantage d'être stable au sens où il donnera rarement des énergies de migrations aberrantes, *i.e.* très élevées ou fortement négatives. Cette stabilité vient du fait qu'il est

construit à partir de la thermodynamique de l'alliage et qu'il ne possède qu'un paramètre ajustable. Étant donné le caractère qualitatif de notre étude, la robustesse du modèle d'énergie de col est favorisée aux dépends de sa précision.

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé les simulations AKMC à l'échelle atomique, avec un algorithme de type Metropolis (*cf.* § 1.2.1.1). Avec un algorithme à temps de résidence (*cf.* § 1.2.1.2), la proximité entre les divers constituants oblige à recalculer de nombreuses fréquences de saut à chaque pas Monte Carlo. Les deux algorithmes sont d'une efficacité comparable aux températures étudiées (600 K < $T$ < 1000 K). Le choix de l'algorithme (Metropolis dans notre cas) est donc arbitraire. L'énergie $\Delta E_{i\to j}$ de l'Eq. 1.2 qui permet de calculer la probabilité de réalisation d'un évènement pour un algorithme Metropolis est choisie comme la différence entre l'énergie de col et l'énergie de la configuration initiale :

$$\Delta E_{i\to j} = \frac{E_i + E_j}{2} + Q - E_i = \frac{E_j - E_i}{2} + E_m\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}}, \tag{4.37}$$

où $E_m\left(V\right)_{|\mathrm{Fe}}$ est l'énergie de migration d'une lacune isolée dans une matrice de fer pur. La différence d'énergie $E_j - E_i$ s'exprime en fonction des énergies d'ordre du système Fe-$V$ :

$$E_j - E_i = -\sum_{\lambda}\left[n_\lambda\left(j\right) - n_\lambda\left(i\right)\right]\omega_\lambda^{FeV}, \tag{4.38}$$

où $n_\lambda\left(i\right)$ est le nombre de liaisons $V$-$V$ au $\lambda^{ème}$ nn qui existent entre la lacune qui migre et ses voisins dans la configuration $i$.

### 4.4.1 Modélisation de la coagulation de deux cavités

Le premier mécanisme qui a été étudié en simulation AKMC est celui de la coagulation de deux cavités qui se rencontrent au hasard de leurs déplacements dans la matrice. La Fig. 4.23 montre des extraits de la simulation qui permettent de bien comprendre ce mécanisme à l'échelle atomique. Pour cette simulation, réalisée à T = 700 K, nous avons placé deux cavités composées respectivement de 1500 lacunes (diamètre équivalent de 3.2 nm) et 4311 lacunes (diamètre équivalent de 4.6 nm) proches l'une de l'autre (Fig. 4.23a). Chacune est initialement proche de sa configuration d'équilibre. Dès les premiers instants de la simulation (Fig. 4.23b), des lacunes se placent en contact avec les surfaces des deux cavités. Cette zone de contact, entourée en noir dans la Fig. 4.23b) est par la suite appelée "canal". Au cours du temps, le diamètre du canal augmente, et on note également que ce dernier se facette (Fig. 4.23c) selon des plans de type $\{110\}$ (en bleu). Au niveau de la petite cavité, on note des crans, générés par un empilement de surfaces $\{110\}$ de taille diverses. Le nombre de crans diminue au cours de la simulation (Fig. 4.23 c, d, e) : les lacunes de ces empilements crantés de surfaces $\{110\}$ donnent l'impression de glisser sur le plan qui se trouve juste en-dessous, et participent de cette manière à l'élargissement du canal, ou s'accumulent à la jonction entre le canal et la grosse cavité, avant de se redistribuer autour de cette dernière. Précisons que le rôle des deux cavités n'est pas symétrique lors de ce phénomène de coagulation : la grosse cavité agit comme une forme de base autour de laquelle s'ajoutent petit à petit les lacunes provenant de la petite cavité. A l'intérieur du canal, les lacunes ont le même environnement local que dans le volume de la cavité, *i.e.* elles sont entourées exclusivement d'autres lacunes. Ce canal continue à s'épaissir jusqu'à atteindre le diamètre de la petite cavité (Fig. 4.23f). On continue à voir les crans entre deux surfaces $\{110\}$ empilées, qui se déplacent vers la grosse cavité, en donnant l'impression de glisser sur le canal (Fig. 4.23 f et g). Cet effet est d'autant plus visible sur la Fig. 4.23 h), où la petite cavité commence à se fondre dans la grosse, alors que précédemment, seules les lacunes proches

du canal semblaient participer au phénomène. On note alors la présence de nombreux crans, issus de la dégradation progressive des plans $\{110\}$. De ce mécanisme résulte une forme de cavité qui est bien facettée principalement selon les plans $\{100\}$ (en jaune) et $\{110\}$ (en bleu), mais qui se trouve dans une configuration métastable asymétrique. L'évolution vers la configuration la plus stable de cette cavité de 4311 + 1500 = 5811 lacunes est très longue à étudier en simulation MC et n'a pas pu être menée à son terme.

Dans cette simulation, les cavités étaient approximativement alignées dans une direction de type $\langle 111 \rangle$. Lorsqu'elles se rencontrent suivant un angle différent, le mécanisme évoqué plus haut est toujours valable, mais le canal présentera des facettes selon d'autres plans cristallographiques, en général un mélange de $\{100\}$ et $\{110\}$.

Pour que deux cavités puissent coaguler, il faut bien sûr qu'elles se rencontrent, et pour cela il faut qu'elles soient mobiles. Le prochain paragraphe traite donc de la mobilité et du mécanisme de migration des cavités.

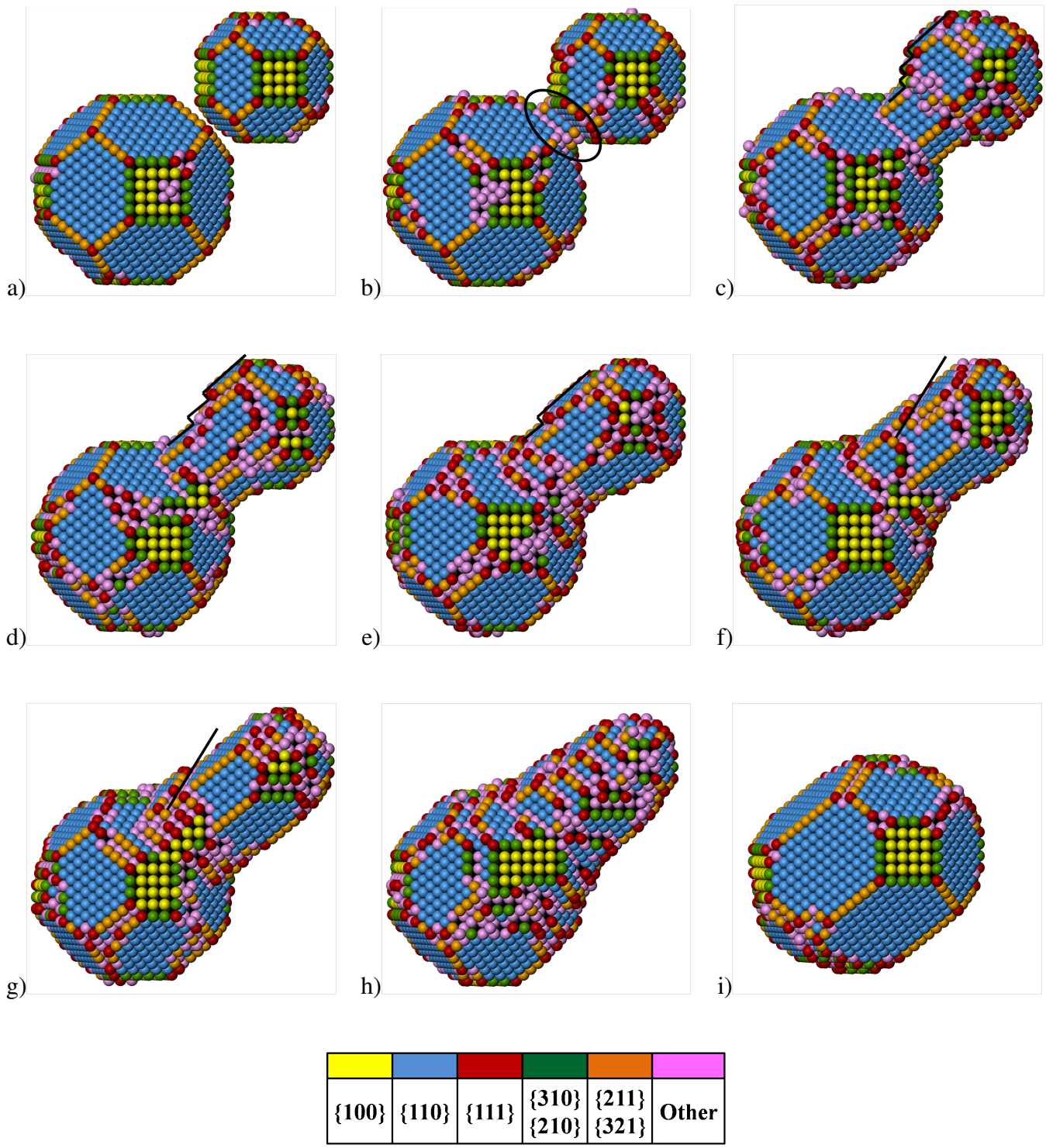



FIGURE 4.23 – Extraits d'une simulation AKMC de la coagulation entre deux cavités, l'une de 4311 lacunes et l'autre de 1500 lacunes (respectivement 3.2 nm et 4.6 nm de diamètre équivalent) à T = 700 K. La couleur des lacunes est déterminée d'après leur coordination avec d'autres lacunes.

### 4.4.2 Modélisation de la migration d'une cavité

Le premier objectif de ce paragraphe est d'acquérir des renseignements sur le mécanisme de migration à l'échelle atomique des cavités : s'agit-il d'un mécanisme de nucléation de rebords, de diffusion surfacique, de diffusion volumique [246] ? Le second objectif du paragraphe est d'avoir une idée de l'évolution de la mobilité d'une cavité avec sa taille, afin de voir si la loi de Binder [31] est une bonne approximation.

La mobilité d'une cavité de quelques milliers de lacunes est très faible, ce qui la rend difficilement mesurable à partir des fluctuations d'équilibre (Eq. 2.20). Ceci est dû aux grandes variations des barrières de migration avec l'environnement local des lacunes, qui conduisent à de forts effets de corrélations cinétiques, *i.e.* une succession de sauts qui s'annulent les uns les autres, sans produire de flux net de lacunes. Le problème n'est pas tant d'obtenir une valeur numérique avec une barre d'erreur acceptable, mais plutôt de s'assurer que l'on est bien en train de mesurer la mobilité de la cavité. En effet, au cours de la simulation AKMC, on n'observe pas de déplacement net de la cavité dans son ensemble (sauf pour les toutes petites cavités de quelques centaines d'atomes). Il s'en suit que la mesure effectuée correspond probablement à une cinétique de changement de forme, qui ne fait pas nécessairement intervenir les même mécanismes que la migration de la cavité.

En théorie, on pourrait utiliser des techniques de dé-piégeage qui consistent à calculer les effets de corrélations et à ne produire que des sauts effectifs qui intègrent le temps passé par le système à effectuer tout ces sauts inutiles. Parmi ces techniques, citons par exemple les algorithmes de temps de premier passage [74, 13]. Malheureusement, l'efficacité de ces algorithme est fonction du nombre de constituants qui peuvent être isolés par rapport au reste du système, car il faut pouvoir calculer analytiquement les trajectoires relatives de tous ces éléments. Dans le cas qui nous intéresse, on peut difficilement isoler un groupe de lacunes, car toutes sont en interaction avec d'autres lacunes qui sont elles aussi susceptibles de bouger. Outre la complexité de mise en place de l'algorithme dans ce cas là, on n'est pas sûr d'obtenir une réduction significative des temps de calcul MC.

Nous adoptons ici une autre approche, inspirée d'une part des techniques d'électromigration, et plus généralement des études de transport de matière à partir d'un processus hors d'équilibre. Cette approche consiste à imposer un gradient de potentiel chimique dans la boîte de simulation. Sous l'action de cette force motrice, un flux net de la cavité est créé et la mobilité de la cavité devient plus facilement mesurable (*cf.* Fig. 4.24a). Le gradient de potentiel chimique est imposé de proche en proche, selon la direction orientée $[100]$ : si le produit scalaire entre le vecteur $[100]$ et le vecteur saut de la lacune qui migre est positif, sa barrière de migration est diminuée de $\delta\mu$. Si le résultat du produit scalaire est négatif, la barrière de migration augmente de $\delta\mu$. On suppose que les énergies de col ne sont pas affectées par la force motrice. Cette modification du paysage énergétique local est schématisée sur la Fig. 4.24b). Le gradient de potentiel chimique macroscopique correspondant vaut $2\delta\mu/d$, où $d$ est la valeur absolue du produit scalaire entre $[100]$ et le vecteur saut.

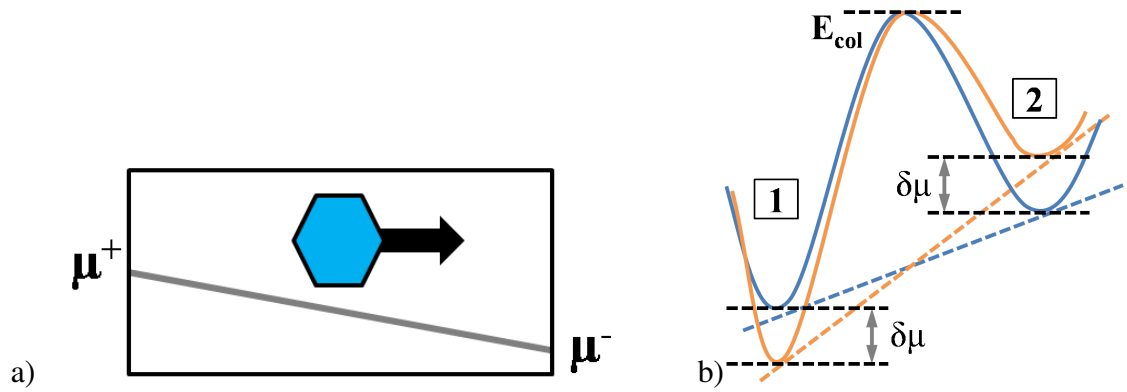



FIGURE 4.24 – a) Schéma de la boîte de simulation AKMC, avec un gradient de potentiel chimique linéaire de lacunes ; b) Effet de ce gradient de potentiel chimique sur la fréquence de transition entre deux sites. La courbe bleue représente la barrière de migration sans force motrice appliquée, et la courbe orange la barrière de migration avec une force motrice appliquée de $2\delta\mu/a$ [eV/m].

Dans la thermodynamique des processus irréversibles, la différence de potentiels chimiques doit en toute rigueur être imposée aux bords de la boîte de simulation. En imposant la force motrice entre deux sites voisins plutôt qu'entre les deux extrémités de la boîte, on modifie les propriétés thermodynamiques et cinétiques des lacunes appartenant à la cavité. En effet, le schéma de la Fig. 4.24b) montre comment le paysage énergétique local entre deux configurations est affecté. Sachant que les effets de corrélations sont proportionnels aux différences de fréquences de sauts, on comprend que l'introduction d'une force motrice biaise les effets de corrélations, et c'est d'ailleurs ce qui permet de provoquer un flux net de l'objet étudié. Il faut donc savoir dans quelles conditions cette approche permettra tout de même de mesurer les propriétés d'équilibre de la cavité. Soit $W^{eq}_{1\to 2}$ la fréquence de saut pour passer de l'état 1 à l'état 2 à l'équilibre thermique (*i.e.* sans force motrice extérieure). Cette fréquence de saut en présence du gradient de potentiel chimique s'écrit alors :

$$W_{1\to 2} = W^{eq}_{1\to 2} \exp\left(\frac{\theta\delta\mu}{k_B T}\right) = W^{eq}_{1\to 2}\left(1+\theta\frac{\delta\mu}{k_B T}+\frac{1}{2}\left(\theta\frac{\delta\mu}{k_B T}\right)^2+\cdots\right), \tag{4.39}$$

où $\theta$ vaut -1, 0 ou 1 en fonction de l'orientation du vecteur saut par rapport au gradient de potentiel chimique imposé. Le développement limité de l'exponentielle de l'Eq. 4.39 est valable si la force motrice est faible, *i.e.* si $\delta\mu \ll k_B T$, et permet d'écrire chaque fréquence de saut comme un polynôme de $\delta\mu/k_B T$. D'après l'Eq. 2.20, un coefficient de transport $L_{\alpha\alpha}$ n'est rien d'autre que la mobilité du centre de gravité de l'ensemble des atomes d'espèces $\alpha$, à la pondération par le nombre d'atomes près. Ainsi, calculer la mobilité d'une cavité revient à calculer le coefficient de transport $L_{VV}$ qui, d'après l'Eq. 2.54 s'écrit $L_{VV} = \Lambda^{(0)} + \Lambda \times T^{-1} \times M$. Les coefficients des matrices $\Lambda^{(0)}$, $\Lambda$, $T$ et $M$ sont des combinaisons linéaires des fréquences de saut, ce qui implique que $L_{VV}$ s'écrit lui aussi comme un polynôme de $\delta\mu/k_B T$. Précisons que pour les faibles gradients de potentiel chimique imposés ($\delta\mu \ll k_B T$), les effets de corrélations ne sont pas modifiés par la force motrice extérieure (par rapport aux effets de corrélation qui existent à l'équilibre), car la matrice $T$ s'écrit comme une combinaison linéaire des fréquences de saut d'équilibre $W^{eq}_{i\to j}$ (*cf.* Eq. 2.50).

De cette discussion découle le mode opératoire employé : une force motrice (gradient de potentiel chimique) est appliquée de proche en proche (*i.e.* sur toutes les paires de sites voisins) dans une direction

donnée. En théorie, la direction d'application de la force motrice ne devrait pas modifier les résultats grâce à l'isotropie du réseau BCC. Nous n'avons pas eu le temps de vérifier cette hypothèse, et l'étude qui suit a été réalisée en appliquant le gradient suivant la direction $[100]$. De cette façon, on observe un déplacement net de la cavité, ce qui nous assure que les mécanismes microscopiques nécessaires à cette migration ont eu lieu. Cette expérience numérique est reproduite (à température et taille de cavité fixée) en diminuant progressivement la valeur de la force motrice. Il faut ensuite ajuster le coefficient de mobilité de la cavité $M_{cav} = L_{VV}(x)/N_V$ mesuré en AKMC par un polynôme de $\delta\mu/k_BT$ dont l'ordre dépend des valeurs de $\delta\mu$ impliquées et de la précision des mesures ($N_V$ est le nombre de lacunes qui composent la cavité). La notation $L_{VV}(x)$ fait référence à la mesure du coefficient de transport qui ne prend en compte que les fluctuations de position des atomes selon l'axe $x$ ($[100]$). En effet, en imposant une force motrice, le cristal est rendu anisotrope, et seule la réponse du système à la force motrice est un polynôme de celle-ci. Dans notre cas, un polynôme d'ordre 2 permet de bien ajuster les résultats des simulations AKMC pour $\delta\mu/k_BT \leq 0.05$. Le coefficient d'ordre 0 de ce polynôme donne enfin la mobilité de la cavité. Un exemple de cette procédure est présenté Fig. 4.25, pour une cavité de 2285 lacunes (diamètre de 3.7 nm) à T = 900 K. La différence entre le polynôme ajusté et les valeurs mesurées est inférieure à la barre d'erreur de ces mesures. Cette barre d'erreur est calculée comme l'écart-type de $M_{cav}$ mesuré sur divers intervalles de temps de la simulation AKMC.

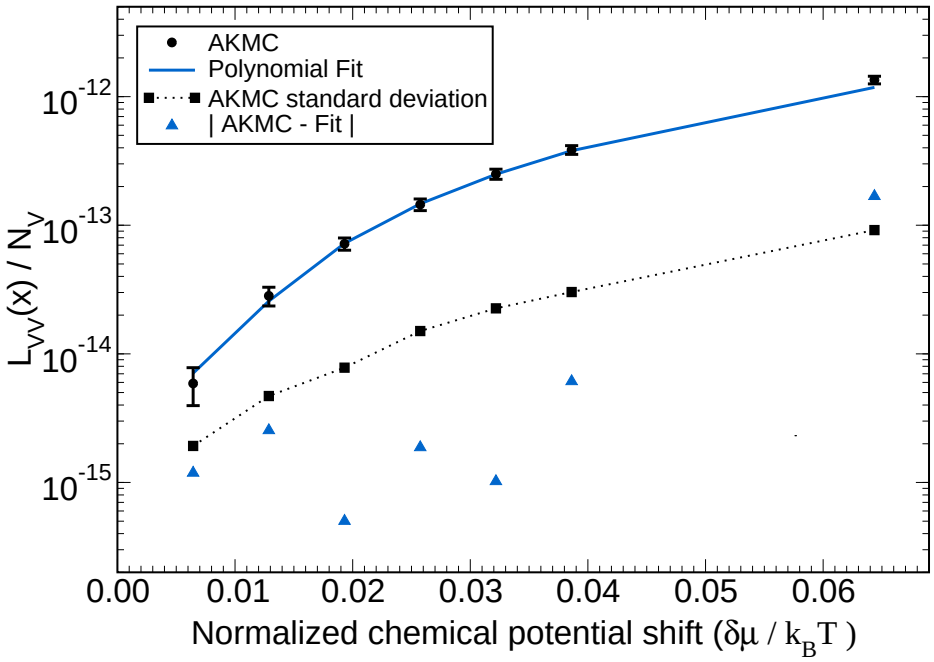



FIGURE 4.25 – Variation avec l'amplitude de la force motrice imposée, de la mobilité d'une cavité $M_{cav} = L_{VV}(x)/N_V$ mesurée lors d'une simulation AKMC, pour une cavité de 2285 lacunes à T = 900 K (symboles noirs). La courbe bleu correspond à un ajustement de ces résultats selon un polynôme d'ordre 2 en $\delta\mu/k_BT$. Les carrés noirs donnent l'amplitude des barres d'erreurs calculées lors de la simulation MC, et les triangles bleus correspondent à la valeur absolue de de l'écart entre la mesure AKMC et l'ajustement polynomial.

À taille de cavité fixée ($N_V = 2285$ lacunes), la procédure est répétée pour différentes températures (700 K $\leq$ T $\leq$ 1000 K), ce qui permet de montrer que la mobilité des cavités peut être approximée par

une loi d'Arrhénius dans cet intervalle de température (Fig. 4.26a) :

$$M_{cav}(T) = 3.62 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{1.86}{k_B T}\right). \tag{4.40}$$

Pour l'heure, nous n'avons pas réussi à relier cette énergie de migration effective de $1.86$ eV à un processus microscopique particulier.

À température fixée (T = 900 K), nous avons fait varier la taille de cavité $1021 \leq N_V \leq 4311$ (soit des diamètres équivalents entre 2.8 nm et 4.6 nm). Les données mesurées vérifient la loi de Binder [7] [31] (Fig. 4.26b) :

$$M_{cav}(N_V) = 4.88 \times 10^{-10} \left(N_V\right)^{-4/3}. \tag{4.41}$$

Le coefficient ajusté est très proche du coefficient de diffusion d'une lacune isolée à cette température ($D^*(V_{mono}) = 9.04 \times 10^{-10}\ m^2.s^{-1}$). Cela ne signifie pas pour autant que le mécanisme de migration de la cavité correspond à celui décrit par Binder, c'est-à-dire à la diffusion de lacunes isolées dans le volume de matrice qui entoure la cavité. Dans notre simulation AKMC, les barrières de migration ont été calculées avec la méthode KRA (Fig. 2.11), qui implique que l'énergie de migration entre deux positions thermodynamiquement équivalentes (*e.g.* la migration d'une adlacune sur une surface $\{110\}$) est identique à l'énergie de migration d'une lacune isolée.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à mettre en avant de tendance claire d'effet des nombres magiques des cavités ($N_V$ =1021, 2285, 4311) sur leur mobilité. Ceci est très certainement dû au fait qu'une cavité qui migre est en perpétuelle réorganisation et que la migration résulte de la transition entre diverses configurations métastables de la cavités, desquelles il est difficile d'atteindre la configuration stable. Même dans le cas où elle est atteinte, la force motrice ainsi que les fluctuations thermiques déstabilisent cette configuration.

7. Dans le modèle de Binder, les lacunes de surface se dissocient de la cavité et migrent dans le volume proche de la cavité pour aller se ré-associer à un autre endroit de la cavité. Il est supposé que c'est cette migration dans le volume qui est le phénomène cinétiquement limitant. La mobilité de la cavité est alors proportionnelle au coefficient de diffusion d'une lacune libre dans le volume, et à la proportion de lacunes de la cavité qui sont situées en surface de celle-ci, d'où : $M_{cav}(N_V) \propto D^*(V_{mono})\left(N_V\right)^{-4/3}$.

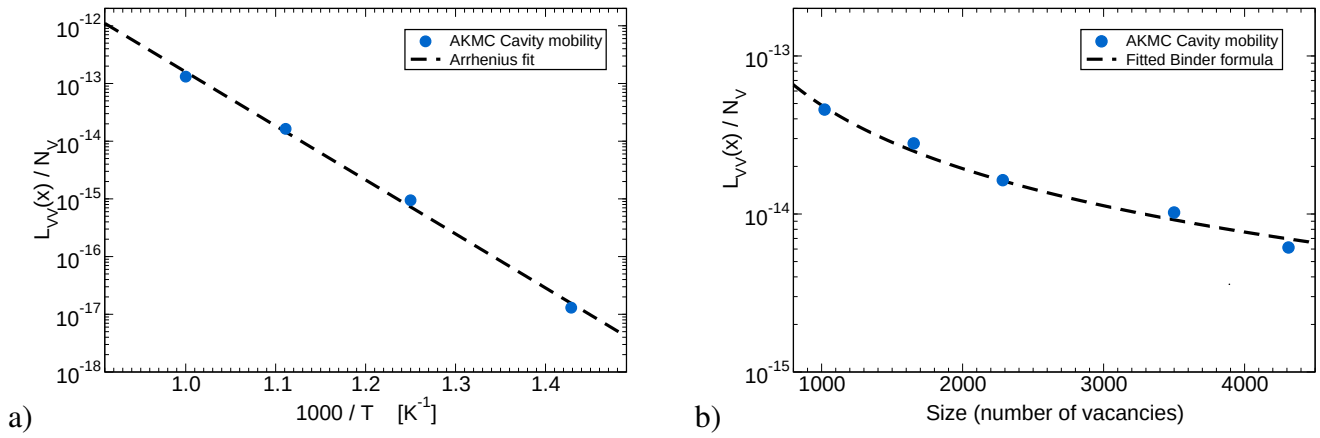



FIGURE 4.26 – a) Variation avec la température de la mobilité d'une cavité de 2285 lacunes (symboles bleus). Cette mobilité a été ajustée par une loi d'Arrhénius (en pointillés noirs, Eq. 4.40) dans cet intervalle de température. b) Variation avec la taille de la mobilité d'une cavité à T = 900 K (symboles bleus). Cette mobilité a été ajustée par une loi de type Binder (en pointillés noirs, Eq. 4.41).

Ainsi, les Eqs. 4.40 et 4.41 permettent de prédire la mobilité d'une cavité de quelques nm de diamètres à des températures comprises entre 700 K et 1000 K. D'autres simulations pourront permettre d'étendre le domaine de validité des extrapolations, et vérifier qu'elles sont toujours valables avec des modèles énergétiques (thermodynamiques et cinétiques) plus complexes et précis.

Reste à expliciter le mécanisme de migration des cavités à l'échelle atomique. Il est difficile à mettre en évidence avec quelques clichés issus des simulations AKMC, car il est essentiellement dû aux fluctuations de concentrations de défauts sur chaque plan. Afin de faciliter l'explication, ce mécanisme est schématisé en 2 dimensions sur la Fig. 4.27. La Fig. 4.27a) représente la cavité dans son état initial, avec sa forme d'équilibre. Les lignes en pointillé montrent la position et la forme initiale de la cavité, pour mieux mettre en avant les changements de forme et les déplacements. Plaçons-nous dans le cas où il y aurait une force motrice dans la direction $[100]$, *i.e.* de la gauche vers la droite sur le schéma. Sur les surfaces de la cavité, des adlacunes peuvent être créées, grâce aux fluctuations d'énergie et de configuration du système, et ces défauts migrent le long des surfaces de la cavité (Fig. 4.27b). Suivant l'orientation de la force motrice, ils vont donc s'agglomérer sur la face $(100)$, et ainsi créer une asymétrie de la cavité (Fig. 4.27c). La configuration de la Fig. 4.27 c) est métastable, mais pour retourner à la configuration initiale, le système doit passer par différentes configurations plus instables. Pour retrouver une configuration symétrique (et donc plus stable), le système a une autre solution : il suffit que les lacunes qui composent "l'arrière" de la cavité migrent vers l'avant pour former de nouveaux plans de type $\{110\}$ (Fig. 4.27d). Ce processus est plus probable que celui qui consiste à retourner à la configuration initiale qui implique de "casser" les plans $\{110\}$ très stables et de grandes surfaces créés entre les étapes b) et c). Une fois l'étape d) complétée, on retrouve une forme proche de la forme d'équilibre, mais décalée, en général d'un paramètre de maille, puisque la cavité avance plan par plan (Fig. 4.27e).

La force motrice introduite dans cette explication et dans les simulations présentées ci-dessus a seulement pour but de faciliter la création d'une asymétrie et de la stabiliser (Fig. 4.27 c). A l'équilibre, cette asymétrie apparaît naturellement à cause des fluctuations de concentrations de défauts locales au niveau des surfaces de la cavité. Il y a alors une compétition entre retourner vers l'état initial (c→a, si l'asymétrie n'est pas suffisamment stable) ou évoluer vers une autre configuration d'équilibre de la cavité (c→e). La migration d'une cavité n'est pas un processus continu, car la cavité doit nécessairement se déstabiliser

pour migrer, et à chaque instant il existe une force motrice thermodynamique qui va à l'encontre de cette déstabilisation. Ainsi, au bout d'un certain temps, les fluctuations génèrent une asymétrie de taille suffisamment importante pour faire avancer la cavité, qui retombe alors dans une configuration stable. Elle reste piégée dans cette configuration jusqu'à ce qu'un ensemble de fluctuations lui permettent à nouveau de former une asymétrie suffisamment longtemps pour déclencher la migration.

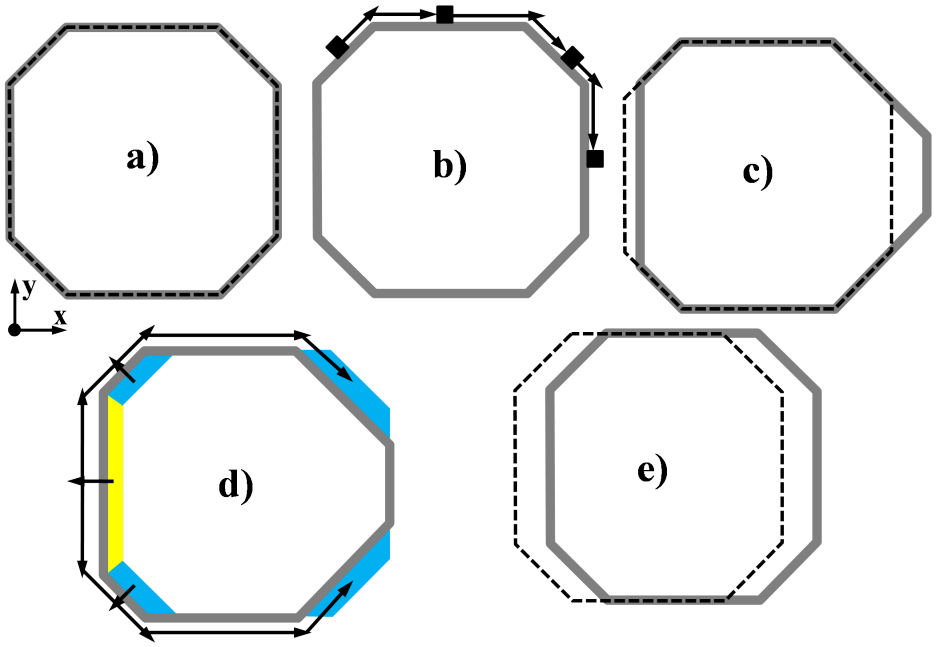



FIGURE 4.27 – Schéma des différentes étapes de migration d'une cavité. Le contour gris représente la forme projetée de la cavité à un instant donné, et le contour noir pointillé sa forme initiale. Les carrés noirs représentent des défauts de surface (le plus souvent), et les couleurs du schéma d) permettent de mettre en avant les plans impliqués dans ce mécanisme ($\{100\}$ en jaune et $\{110\}$ en bleu).

Avant de clore cette section, nous allons décrire un troisième mécanisme d'évolution des cavités à l'échelle atomique, qui est celui de la dissolution par mûrissement d'Ostwald.

### 4.4.3 Modélisation de la dissolution d'une cavité

Dans le paragraphe précédent, un gradient de potentiel chimique constant était imposé dans la boîte de simulation MC selon une direction $[100]$, afin d'obtenir la mobilité de la cavité selon cette direction. Nous souhaitons maintenant comprendre le mécanisme de dissolution d'une cavité par mûrissement d'Ostwald. À cause de l'effet Gibbs-Thomson (Eq. 4.14), la concentration d'équilibre de lacunes proche d'une cavité est supérieure à la concentration d'équilibre de lacunes proche d'une cavité de taille plus importante. Il en résulte un gradient de concentration de lacunes des petites cavités vers les grosses, et donc un flux net de lacunes des petites cavités vers les grosses. Ainsi, les petites cavités décroissent, et les grosses cavités croissent, ce qui accentue le flux de lacunes entre les deux, et conduit à la dissolution complète de la petite cavité.

Ce qui nous intéresse ici, c'est le mécanisme selon lequel les lacunes quittent une à une la cavité pour aller explorer la matrice environnante. Ce phénomène entraîne un changement de forme perpétuel

des cavités au fur et à mesure qu'elles décroissent. Seulement la perte d'une lacune est un évènement trop rare à l'équilibre pour pouvoir comprendre le mécanisme de dissolution à l'échelle atomique. Pour forcer les lacunes à quitter la cavité, nous imposons entre deux sites adjacents un gradient de potentiel chimique de symétrie sphérique, avec pour origine le centre de la cavité. De cette manière, on ajoute une force motrice qui pousse les lacunes à quitter la cavité. Le gradient de potentiel chimique est choisi comme étant le plus faible possible permettant d'observer la dissolution de la cavité. Dès qu'une lacune se trouve à une distance donnée du centre de la cavité, elle est retirée de la boîte de simulation, pour simuler sa capture par une cavité de taille plus importante. De cette façon on évite que les lacunes dissociées retournent s'équilibrer avec la cavité ou qu'elles forme d'autres amas à proximité. La boîte de simulation est schématisée sur la Fig. 4.28.

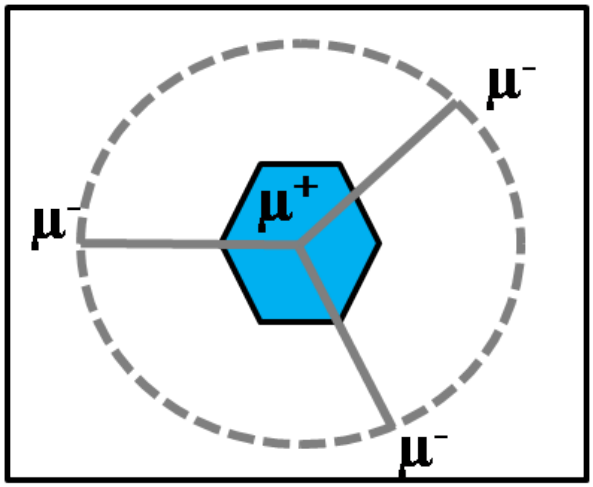



FIGURE 4.28 – Schéma de la boîte de simulation AKMC, avec un gradient de potentiel chimique radial de lacunes, centré sur le centre de gravité de la cavité. La ligne pointillée est une limite au-delà de laquelle les lacunes sont supprimées, comme si elles étaient absorbées par une autre cavité.

La Fig. 4.29 montre une cavité initialement composée de 10000 lacunes (ce qui équivaut à un diamètre de l'ordre de 6 nm) à différentes étapes de la dissolution, qui permettent de bien comprendre le mécanisme à l'échelle atomique. La simulation est effectuée à T = 1000 K et en imposant un gradient de potentiel chimique de 0.7 eV/Å. Quatre zones de la cavité ont été repérées par des cercles pour faciliter l'explication du mécanisme. La zone 1 correspond à un coin de la cavité : c'est par là que les lacunes se dissocient de la cavité. La zone 2 montre l'amorce de dissolution d'un plan de type $\{110\}$. Enfin, les zones 3 et 4 mettent en évidence la dissolution progressive des plans d'orientation $\{110\}$, en bleu.

Les coins de la cavité (zone 1) sont les sites les moins stables de la cavité, et c'est donc à cet endroit que les lacunes auront plus de facilité à s'échapper. Au cours du temps, on observe une agglomération de lacunes au niveau des coins, qui croît dans le sens radial et donne un amas sans structure particulière (Fig. 4.29$a$ à $f$). Lorsque cette structure atteint une certaine taille, les lacunes sont faiblement coordonnées avec d'autres lacunes et se dissocient plus facilement de la cavité. Ainsi cette structure disparait (4.29$f$ à $g$), avant de croître à nouveau (4.29$g$ à $i$). Cette succession d'étapes est également clairement visible dans la zone 4 : croissance de a) à b), puis décroissance de c) à f) puis croissance à nouveau à partir de i).

Seulement, pour former cette structure, il faut apporter des lacunes au niveau des coins. Ces lacunes proviennent majoritairement des plans $\{110\}$ de la cavité, tout simplement parce que les coins où grandissent les structures informes mentionnées plus haut se trouvent à l'intersection entre trois plans de la

famille $\{110\}$. En regardant les zones 3 et 4 de la Fig. 4.29, on aperçoit une sur-épaisseur sur une partie des plans $\{110\}$. Au cours du temps, la surface de cette sur-épaisseur décroît. Par ce processus, les bords qui forment l'intersection entre les plans $\{110\}$ et les plans $\{100\}$ adjacents (en vert) disparaissent aussi, entraînant la réduction des surfaces de type $\{100\}$. La zone 2 montre un processus possible de génération de la sur-épaisseur visible sur les surfaces $\{110\}$ : l'agglomération de quelques défauts de type adatomes de fer créé un "cran" dans un bord d'intersection entre une surface $\{100\}$ et une surface $\{110\}$ (en vert). Ce cran s'élargit, par exemple lorsqu'une lacune de ce bord rejoint la structure en formation sur les coins (zone 1). Au bout d'un certain temps (Fig. 4.29$f$), le "cran" a atteint toute la largeur de la surface $\{100\}$ sur laquelle il s'appuie. Un autre cran peut alors apparaître (Fig. 4.29$g$) et conduire à la disparition d'un autre rang atomique dans le plan $\{110\}$. La sur-épaisseur est ainsi créée, et facilite la disparition du plan $\{110\}$ par le mécanisme décrit ci-dessus.

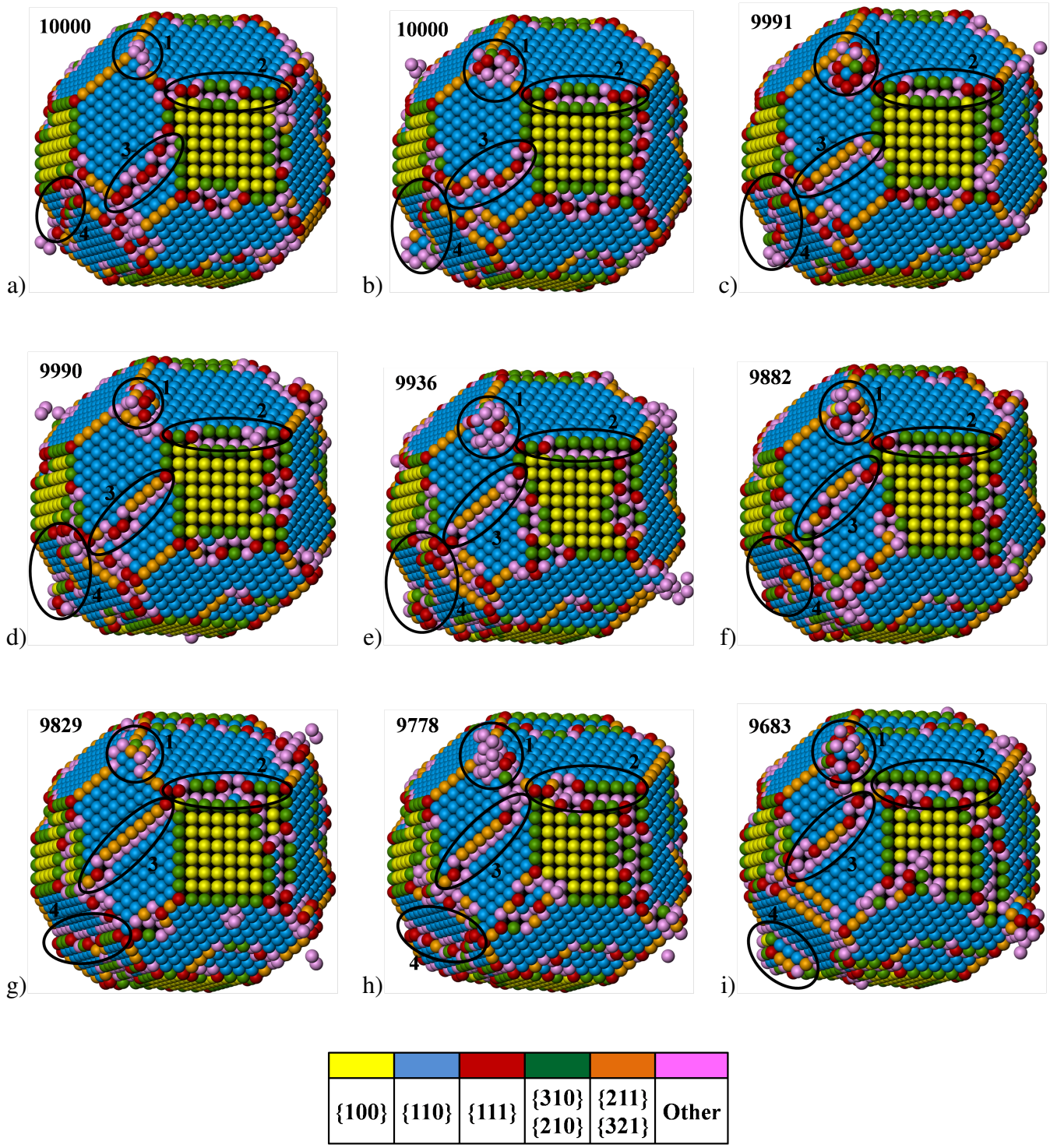



FIGURE 4.29 – Extraits d'une simulation AKMC de la dissolution d'une cavité initialement composée de 10000 lacunes, soit un diamètre équivalent de 6 nm. La simulation a été réalisée à T = 1000 K en imposant un gradient de potentiel chimique radial. La couleur des lacunes est déterminée d'après leur coordination avec d'autres lacunes. Le nombre en haut à gauche de chaque cliché correspond au nombre de lacunes qui composent la cavité à cet instant.

## 4.5 Conclusions du chapitre 4

L'objectif de ce chapitre était de caractériser à l'échelle atomique les propriétés thermodynamiques et cinétiques de cavités constituées de plusieurs centaines voire milliers de lacunes. Nous résumons ici les principaux résultats de ce chapitre :

- Un Hamiltonien ne comprenant que des interactions de paires $3^{èmes}$ nn et $4^{èmes}$ nn ajustées sur l'énergie de liaison d'une paire de lacunes entourées d'une matrice de fer est suffisamment riche pour reproduire, du moins qualitativement, la forme d'équilibre d'une cavité. Les simulations MC (basées sur cet Hamiltonien), la construction de Wulff (basée sur les énergies de surface DFT), et les observations MET montrent toutes les trois des cavités dont la forme d'équilibre est constituée de facettes appartenant aux familles d'orientation cristallographiques $\{100\}$ et $\{110\}$ ;
- La comparaison de la proportion de chaque type de surface est rendue difficile à différents niveaux : l'incertitude des mesures expérimentales, les biais introduits dans la simulation MC en fixant le nombre de lacunes, le piégeage cinétique des cavités dans une configuration *a priori* métastable (observé en MC et en MET). Pour les observations expérimentales, la contamination de l'échantillon par des impuretés, les contraintes élastiques du milieu environnant, et les effets de température sont autant de causes susceptibles de modifier les valeurs effectives des énergies de surface, et donc la forme d'équilibre observée ;
- La stabilisation des surfaces par l'entropie de configuration liée à la création de défauts ne semble pas avoir une amplitude suffisamment différente d'une surface à l'autre pour entraîner une modification qualitative de la forme d'équilibre des cavités. Cela peut s'expliquer par le fait que les températures sont limitées à $T$ = 1185 K pour la ferrite, et également par le fait que les interfaces sont très abruptes et présentent pas ou peu de défauts. Cette dernière conclusion nécessite une étude plus poussée car, même si elle semble être confirmée par les simulations MC, elle est liée à notre interprétation de la convergence des LTE (*cf.* annexe D), qui n'a pas encore été testée dans les détails ;
- La nature discrète du réseau cristallographique sur lequel la cavité repose créé un écart de forme d'équilibre par rapport à celle prévue par la construction de Wulff, pour des cavités jusqu'à $\sim 10$ nm de diamètre. Si les nombres magiques de cavités présentent effectivement une stabilité particulière, on peut s'attendre à observer des paliers dans les cinétiques de croissance et de dissolution de cavités, paliers que l'on serait alors capable de calculer. Pour les plus petites cavités, ces études pourraient potentiellement permettre d'estimer les énergies de bords, une quantité physique pour laquelle il n'existe pas de méthode de mesure à l'heure actuelle ;
- D'un point de vue cinétique, nous avons montré que l'application d'une force motrice artificielle permettait de mesurer des coefficients de diffusion et des taux de dissolution d'une cavité, alors que ces mesures sont difficiles et incertaines à l'équilibre. De cette manière, nous avons été en mesure de proposer à l'échelle atomique des mécanismes de coagulation, de migration et de dissolution des cavités. Le développement d'un modèle d'énergie de migration plus précis est maintenant nécessaire à la prédiction des mécanismes d'évolution prépondérants en fonction de la taille des cavités et de la température.

# Conclusions

L'objectif principal de cette étude était de modéliser l'impact des amas lacunes-solutés interstitiels sur le vieillissement d'une solution solide de Fer-$\alpha$ hors et sous irradiation. La spécificité du système Fe-$V$-$X$, *i.e.* une solution solide très diluée avec des interactions fortement attractives entre ses constituants, nous a conduit à étendre les méthodes de physique statistique existantes, ainsi qu'à en développer de nouvelles. C'est notamment grâce à ces développements théoriques et méthodologiques que nous avons pu mettre en évidence différents phénomènes résultants des interactions entre lacunes et solutés interstitiels. Nous résumons ci-dessous les conclusions liées au développement de méthodes, suivies des principaux phénomènes qu'elles ont permis de dévoiler, et pour certains de quantifier. Enfin, quelques perspectives de nos travaux sont proposées.

## Développement de méthodes

- Un Hamiltonien sur réseau incluant des interactions de paires, triplets et quadruplets allant jusqu'aux $8^{èmes}$ voisins a été ajusté sur les calculs DFT d'énergies de liaisons de petits amas $V_nX_m$. C'est dans cette procédure d'ajustement que se trouve l'originalité de notre modèle, car les interactions d'un développement en amas sont classiquement ajustées sur les énergies de composés ordonnés. Notre modèle énergétique permet de décrire avec une bonne précision les interactions entre lacunes et solutés dans la solution solide. Pour le système Fe-$V$ traité comme un alliage binaire, l'Hamiltonien ne comprend que des interactions de paires $3^{èmes}$ nn et $4^{èmes}$ nn. Il est malgré tout suffisamment riche pour reproduire les rapports d'énergie de surface obtenus en DFT, et donc prédire (au moins qualitativement) la forme d'équilibre d'une cavité ;
- Une méthode d'exploration déterministe de l'espace des configurations d'un système a été développée. Cette méthode met en jeu une procédure itérative qui permet d'obtenir l'énergie des configurations les plus stables d'amas de taille $n$ à partir des configurations les plus stables d'amas de taille $(n-1)$. La multiplicité géométrique de chaque amas peut également être obtenue au cours de cette procédure. Cette méthode a été appliquée avec succès pour calculer l'énergie libre d'amas $V_nX_m$ jusqu'à des tailles d'amas $(n+m) = 100$. Notre approche qui combine cette méthode d'exploration avec le développement d'un Hamiltonien sur réseau, ajusté sur les énergies de liaison DFT de petits amas, a permis d'identifier des configurations stables d'amas $V_nX_m$ et de composés ordonnés. D'autre part, les énergies libres d'amas ont servi de données d'entrée aux calculs d'énergie libre de la solution solide par développement basse température (LTE). Les expressions analytiques obtenues en LTE présentent notamment l'avantage de pouvoir mener des études de sensibilité aux paramètres énergétiques du modèle. Dans certains cas, la prise en compte de toutes ces données pose la question de la convergence des LTE, question que nous avons pour l'heure

résolu en introduisant une taille critique d'amas au-delà de laquelle les amas ne doivent plus être considérés comme faisant partie de la solution solide ;

- La méthode de champ moyen auto-cohérent (SCMF) a été étendue aux systèmes à plusieurs mécanismes de diffusion ayant lieu sur divers sous-réseaux du cristal. Un code informatique a ensuite été écrit dans le but d'automatiser le calcul des coefficients de transport par la méthode SCMF et sa généralisation à différents types de systèmes. Ce code a été particulièrement testé pour les systèmes dilués dans les réseaux BCC et FCC mais nécessite encore quelques développements pour être étendue aux cas concentrés ;
- À partir de l'identification des fréquences de saut qui interviennent dans les expressions analytiques issues du SCMF, nous avons proposé une partition de la matrice d'Onsager d'un système dilué. Cette partition s'effectue en deux temps : chaque coefficient de transport est tout d'abord divisé en coefficients de transport d'amas, chacun étant pondéré par la concentration de l'amas associé. Ainsi, nous montrons que les coefficients de transport d'amas sont bien des quantités intrinsèques d'équilibre des amas, alors que les coefficients de transport du système global ne sont pas nécessairement des quantités d'équilibre. Les coefficients de transport d'amas sont à leur tour séparés en deux contributions, une contribution due à la mobilité de l'amas, et l'autre due à l'association et la dissociation de ses constituants. La convergence de la composante mobilité avec la taille d'amas permet de proposer une définition rigoureuse de ce qu'est un amas. Enfin, cette décomposition permet de montrer que la composante "association/dissociation" contient l'essentiel de la physique des couplages de flux ;
- Forts de ces nouvelles connaissances sur la caractérisation des amas, nous avons ébauché un nouveau formalisme de dynamique d'amas, qui présente trois différences majeures avec le formalisme classique : 1) la probabilité de rencontre de deux amas est calculée en supposant qu'ils effectuent tous deux une marche aléatoire ; 2) une nouvelle population d'amas a été introduite, qui modélise deux amas proches l'un de l'autre. En plus d'ajouter une partie des corrélations spatiales entre amas dans le formalisme, cet ajout devrait faire apparaître des chemins de réaction jusque-là inaccessibles (*e.g.* les réactions partielles) ; 3) les couplages de flux entre cellules adjacentes ont été introduits pour la dynamique d'amas hétérogène. Ils résultent en partie des flux de dissociation entre ces cellules ;
- Une réflexion théorique a été menée concernant la validité de l'hypothèse d'équilibre local sur laquelle repose de nombreuses méthodes de physique statistique. Dans un état stationnaire, les espèces conservatives mobiles (typiquement les solutés) du système se mettent toujours à l'équilibre vis-à-vis des concentrations nominales d'espèces et de défauts de la solution solide. Ainsi, il n'y a que dans le cas où les espèces non-conservatives (typiquement les lacunes) ne parviennent pas à se mettre à l'équilibre entre elles que l'hypothèse précitée ne sera pas valable. Pendant toute la durée de l'état transitoire, les espèces conservatives peuvent elles aussi échouer à se mettre à l'équilibre vis-à-vis du système si les concentrations locales varient trop rapidement.

## Propriétés et mécanismes physiques

- De très faibles concentrations de solutés (notamment l'oxygène avec $[\mathrm{O}] \ll 1$ appm, une concentration qui n'est pas quantifiable avec les méthodes expérimentales actuelles) augmentent de manière drastique la concentration totale de lacunes dans la matrice ferritique, principalement par la création d'amas $VX$ et $VX_2$. Ces calculs sont tout à fait compatibles avec des expériences de PAS et de $\mu$SR ;
- La limite de solubilité des solutés dans la ferrite a été calculée à partir de l'énergie libre LTE de la solution solide. Il en ressort que les lacunes d'équilibre du système ont un effet négligeable sur la partie riche en fer du diagramme de phase des alliages Fe-C et Fe-N, mais qu'elles stabilisent l'oxygène en solution solide de manière significative en créant des amas $V_n\mathrm{O}_m$. Partant de ce constat, nous avons mis en évidence un nouveau mécanisme de dissolution des précipités sous irradiation : la sursaturation de lacunes produites sous irradiation augmente la concentration d'amas $V_nX_m$ et stabilise ainsi les solutés dans la solution solide. Ce nouveau mécanisme devrait intervenir aux températures intermédiaires où les atomes sont suffisamment mobiles pour diffuser à longue distance et explorer la distribution locale des amas en solution solide, mais où l'entropie de configuration n'est pas suffisante pour favoriser les espèces isolées par rapport aux amas. Cette stabilisation des solutés par association avec les lacunes implique que le potentiel chimique des solutés présente une certaine sensibilité à la concentration de lacunes en solution solide. Les variations de potentiel chimique des solutés étant mesurables expérimentalement à partir de la pression partielle de ces solutés dans la phase vapeur qui entoure le solide, elles pourraient permettre d'obtenir des informations précieuses sur l'évolution de la concentration de lacunes dans la solution solide, par exemple sous irradiation ;
- Un scénario de précipitation de la cémentite dans le volume d'une solution solide de ferrite a été proposé. Dans ce scénario, les lacunes créées par irradiation jouent le rôle de catalyseur et accélèrent la précipitation du carbure. Les lacunes permettent l'agglomération des atomes de carbone jusqu'à ce que l'amas de carbone atteigne une taille suffisante pour perdre sa cohérence avec la matrice et évoluer vers un carbure avec une structure cristallographique plus stable. Soulignons qu'il n'y a pas de contradiction entre les phénomènes de dissolution (thermodynamique) et d'accélération de précipitation (cinétique) des carbures sous irradiation. Cette étude préliminaire suggère la possibilité de contrôler la microstructure d'un matériau en irradiant le matériau de manière à produire une sursaturation de lacunes variant cycliquement : lorsque la concentration de lacunes est augmentée, les précipités se dissolvent et de nombreux amas se forment dans la solution solide ; lorsque la concentration de lacunes diminue, les solutés cherchent à précipiter, et il existe alors de nombreux germes (amas lacunes-soluté) en solution solide. Ainsi, au bout de plusieurs cycles, les précipités deviennent de plus en plus nombreux et de plus en plus petits ;
- Il y a un couplage de flux négatif entre une lacune et un atome de carbone, un couplage de flux positif entre une lacune et un atome d'oxygène, et le signe du couplage de flux entre une lacune et un atome d'azote dépend de la température. Ces résultats sont intimement liés à la variation locale des barrières de migration lorsque la lacune et le soluté sont proches l'un de l'autre. Ainsi, on s'attend à des comportements en ségrégation induite sous irradiation différents pour chacun de ces solutés, et ce malgré le fait qu'il présentent tous une attraction importante avec les lacunes ;
- Nous avons comparé les formes d'équilibre de cavités dans le fer-$\alpha$ obtenues par simulations MC, construction de Wulff , et observations MET. La forme d'équilibre est constituée de facettes appar-

tenant aux familles d'orientation cristallographiques $\{100\}$ et $\{110\}$, observation sur laquelle les trois méthodes sont en accord. La stabilisation de ces facettes par l'entropie de configuration liée à la création de défauts ne semble pas avoir une amplitude suffisamment différente d'une surface à l'autre pour entraîner une modification qualitative de la forme d'équilibre des cavités. Cela peut s'expliquer par le fait que les températures sont limitées à $T$ = 1185 K pour la ferrite, et également par le fait que les interfaces sont très abruptes et présentent pas ou peu de défauts. La nature discrète du réseau cristallographique sur lequel la cavité repose créé un écart de forme d'équilibre par rapport à celle prévue par la construction de Wulff pour des cavités jusqu'à $\sim 10$ nm de diamètre. Si les "nombres magiques" (ceux qui sont compatibles avec un réseau discret) de cavités présentent effectivement une stabilité particulière, on peut s'attendre à observer des paliers dans les cinétiques de croissance et de dissolution de cavités, paliers qui pourraient permettre d'estimer les énergies de bords ;

– Nous avons montré que l'application d'une force motrice artificielle permettait de mesurer des coefficients de diffusion et des taux de dissolution d'une cavité, alors que ces mesures sont difficiles et incertaines à l'équilibre. De cette manière, nous avons été en mesure de proposer à l'échelle atomique des mécanismes de coagulation, de migration et de dissolution des cavités. Ces trois mécanismes résultent de la migration de défauts (adlacunes et adatomes de fer) à l'interface entre la cavité et la matrice.

# Perspectives

- La matrice des aciers étant rarement constituée de fer pur (*e.g.* matrice FeCr d'un acier inoxydable), il peut être intéressant de généraliser nos approches à des systèmes multi-composants $A$-$B$-$V$-$X$, où $A$ et $B$ sont par exemple deux espèces substitutionnelles qui composent la matrice. Par exemple, la migration du C dans un matrice Fe-Cr présente une évolution complexe (non-linéaire) avec la concentration en Cr, et ce phénomène n'est pas reproductible à partir de modèles standards associés à des calculs DFT [109, 260, 54]. La compréhension de ce type de phénomène semble donc nécessiter une modélisation complète et précise du système. Du point de vue de la caractérisation thermodynamique du système, notre procédure itérative d'exploration de l'espace des configurations combinée au développement d'un Hamiltonien sur réseau pourra être un atout de taille. Dans un système à 4 constituants, le nombre de configurations d'un amas donné augmente très rapidement avec la taille de cet amas, si bien qu'une étude exhaustive de ces configurations en DFT est très coûteuse en temps de calcul, même pour les petits amas. À partir d'un ensemble de calcul et de l'ajustement d'un Hamiltonien associé, l'exploration de l'espace des configuration permettra de trouver les configurations les plus stables d'amas qui pourront ensuite être testées en DFT, permettant ainsi de raffiner le modèle d'interaction, jusqu'à ce que toutes les configurations importantes aient été calculées en DFT, et que le modèle soit capable de les reproduire. Maintenant, d'un point de vue cinétique, le code de calcul automatisé des coefficients de transport à partir des fréquences de saut atomique nécessite encore quelques ajustement, mais il n'y a *a priori* pas de verrou technique majeur qui empêcherait son utilisation dans un système multi-composants, si ce n'est la complexité due à la grande variété des fréquences de sauts possibles. Une utilisation intéressante de ce code consisterait à mener une étude de sensibilité, en fixant une fréquence de saut particulière et en faisant varier toutes les autres. De cette manière, on serait certainement capable de mettre en évidence les fréquences de sauts essentielles pour l'évaluation des coefficients de transport, et ainsi éviter de calculer un très grand nombre de fréquences de sauts en DFT. Par exemple pour la paire $V$C, nous avons accidentellement mis en évidence une fréquence de saut particulièrement importante, et donc l'amplitude peut modifier le signe des coefficients de couplage de flux. Ces études de sensibilité sont donc primordiales et permettront de renforcer la capacité prédictive des calculs SCMF. Pour ces deux enjeux (détermination des configuration d'amas et des fréquences de sauts importantes), les deux codes pourront réellement être efficaces s'ils sont parallélisés, ce qui est certainement faisable puisque dans les versions actuelles, de nombreuses opérations indépendantes les unes des autres sont réalisées successivement ;
- Au chapitre 1 nous avons proposé une équation liant la multiplicité géométrique d'un amas à la multiplicité géométrique d'un des sous-amas qui la compose. Cette équation permet donc d'écrire une relation de récurrence entre les multiplicités géométriques d'amas appartenant à un "chemin de construction d'amas" donné, selon la terminologie employée dans ce chapitre. Il serait intéressant de reprendre ces développements, réalisés pour les amas connexes, et de les étendre aux amas non-connexes. L'intérêt serait de connaître tous les contre-termes nécessaires pour avoir une bonne approximation LTE de l'énergie libre d'un système plus concentré que ceux étudiés aux cours de cette thèse. On pourrait certainement tirer parti de ces multiplicités d'amas dans la méthode de variation des amas (CVM), et ainsi traiter la thermodynamique des alliages concentrés avec une bonne précision. Ces calculs d'amas non-connexes se rapprochent également des calculs des "zones d'exclusions" qui interviennent dans les méthodes de dynamique d'amas sur des systèmes au-delà de la limite infiniment diluée [30] ;

– Au chapitre 2, nous avons pu proposer une définition rigoureuse d'un amas et de ses propriétés cinétiques intrinsèques. Nous avons vu que la caractérisation d'un amas nécessitait d'appliquer le SCMF dans une zone réduite de l'espace, zone qui contient donc un nombre fini de sites cristallographiques. Cette remarque laisse entrevoir une méthode permettant d'aborder le calcul des coefficients de transport des amas lacunes/solutés inclus dans une matrice composée de deux constituants (*e.g.* FeCr). L'idée est de définir tout d'abord une zone de l'espace dans laquelle le SCMF sera appliqué, tandis que tout ce qui est extérieur à cette zone sera traité de manière moyenne, un peu comme dans la CVM et la PPM où l'on se donne une taille maximale d'amas à l'intérieur de laquelle on traite les corrélations entre sites. Ensuite, on calcule les coefficients de transport des petits amas lacunes/solutés qui s'écrivent analytiquement en fonction des nombres d'occupation de tous les sites de matrice inclus dans la zone restreinte de l'espace définie plus haut. Il devient alors possible de faire une moyenne des coefficients de transport d'amas obtenus lorsque les nombres d'occupation des sites de matrice prennent toutes les valeurs possibles. La taille de cette zone pourrait potentiellement être définie en étudiant la convergence de la mobilité des amas lacunes/solutés dans la matrice à deux composants. La mise en place de cette méthode pour le calcul des coefficients de transport d'amas dans les alliages concentrés nécessiterait des développements théoriques importants, mais permettrait de généraliser les calculs des matrices d'Onsager à des systèmes plus réalistes ;

– Une autre perspective directe de nos travaux est la poursuite du développement du nouveau formalisme de dynamique d'amas. Un important travail de test et de validation (par comparaison à diverses méthodes parmi lesquelles CD, OKMC, AKMC) sera alors nécessaire pour justifier les modifications apportées par rapport au formalisme classique, les différences étant surtout attendues au niveau des transitoires cinétiques ;

– Le rôle des lacunes sur les premières étapes de précipitation des carbures pourrait être précisé et quantifié en combinant l'étude présentée au chapitre 3 avec une modélisation des interactions élastiques entre les atomes. On s'attend d'ailleurs à retrouver ce rôle des lacunes dans divers systèmes, particulièrement ceux où l'on observe la formation en volume de précipités incohérents avec la matrice (*e.g.* aciers ODS) ;

– Dans un futur proche, on devrait disposer de tous les outils théoriques et numériques nécessaires pour pouvoir modéliser conjointement les phénomènes de couplage de flux et de ségrégation d'équilibre, et ainsi prédire la ségrégation induite sous irradiation des solutés. Ces prédictions seront d'une grande importance technologique vis-à-vis des applications nucléaires civiles sitôt que l'on sera capable d'étudier les systèmes multi-composants $A-B-V-X$. Il deviendrait alors possible de comprendre par exemple l'effet de l'interaction entre C et Cr sur les profils de ségrégation induite sous irradiation aux joints de grains, et peut-être d'expliquer les disparités entre les différents résultats expérimentaux [202, 89, 90]. Un autre phénomène à explorer serait la possible ségrégation induite sous irradiation des solutés interstitiels sur les puits de défauts ponctuels en concentration suffisante pour d'une part biaiser l'efficacité des puits vis-à-vis des lacunes et des auto-interstitiels, et d'autre part empêcher la ségrégation de solutés substitutionnels. D'autres extensions de la méthode SCMF pourront s'avérer nécessaire pour modéliser ces phénomènes de manière quantitative, notamment le calcul des coefficients de transport issus des interactions entre un auto-interstitiel et un soluté interstitiel, ou encore la prise en compte des effets de contraintes (à proximité des puits de défauts) sur les couplages de flux ;

– Pour ce qui est de notre étude sur les cavités, il serait souhaitable de pousser plus loin la comparaison quantitative des formes d'équilibre théoriques et expérimentales, peut-être en étudiant d'autres matériaux dans un premier temps (*e.g.* Mg pour lequel il est très facile de créer des cavités, et où celles-ci peuvent être observées à l'échelle atomique). D'un point de vue modélisation, la paramétrisation d'un modèle d'énergie de col qui soit capable de reproduire les énergie de migration *ab initio* est indispensable à la prédiction quantitative des cinétiques de chacun des phénomènes observés : coagulation, migration et dissolution. Il serait alors possible de définir des régimes de taille et de température où certains phénomènes sont prépondérants par rapport à d'autre. Il serait également intéressant d'étudier l'effet de la ségrégation d'impuretés sur la forme d'équilibre et les mécanismes d'évolution des cavités. Cette étude pourrait notamment bénéficier des connaissances acquises sur les couplages de flux entre lacunes et solutés interstitiels. Enfin, ces données quantitatives pourraient également être combinées à des simulations orientées objet afin d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes de gonflement sous irradiation.

# Annexes

# A Concentration d'équilibre de lacunes dans le métal pur

Considérons un système contenant un nombre donné d'atomes de fer $N_{\mathrm{Fe}}$. Ce système est entouré de vide, vide qui est interprété comme un réservoir de lacunes. Les atomes de fer sont répartis sur un réseau cristallographique contenant $N_s$ sites. Nous définissons alors le nombre de lacunes $N_V$ du système, qui s'écrit : $N_V = N_s - N_{\mathrm{Fe}}$. Enfin, on note $\mathcal{F}$ l'énergie libre du système complet contenant d'une part ces atomes de fer et ces lacunes, et d'autre part le vide qui entoure le solide (*i.e.* un réservoir de lacunes). À l'équilibre thermique, le nombre de lacunes dans le système est celui qui minimise l'énergie libre. Nous cherchons donc à calculer la dérivée suivante :

$$\left.\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_V}\right|_{N_{\mathrm{Fe}}} = 0. \tag{A.1}$$

En supposant que la concentration nominale de lacunes dans le système soit suffisamment faible pour que l'on puisse négliger la concentration des bilacunes, l'énergie libre du système s'écrit :

$$\mathcal{F} = N_{\mathrm{Fe}}\left(E\left[\mathrm{Fe}\right] + E^{coh}\left(\mathrm{Fe}\right)\right) + N_{\mathrm{Fe}}\gamma_{surf} + N_V\left(E^f\left(V\right)_{|Fe} - k_B T S^f\left(V\right)_{|Fe}\right) - k_B T \ln\begin{pmatrix} N_V + N_{\mathrm{Fe}} \\ N_V \end{pmatrix}. \tag{A.2}$$

Les quantités qui apparaissent dans cette équation ont la même signification que dans le chapitre 1 : $E\left[\mathrm{Fe}\right]$ est l'énergie d'un atome de fer isolé dans le vide, et $E^{coh}\left(\mathrm{Fe}\right)$ est l'énergie de cohésion entre les atomes de fer. $\gamma_{surf}$ est le défaut d'énergie de surface par atome de fer dû à la taille finie de l'échantillon. $E^f\left(V\right)_{|Fe}$ est la variation d'énergie du système due à la création d'une lacune isolée dans du fer pur, et $S^f\left(V\right)_{|Fe}$ l'entropie de formation associée, qui comprend des contributions vibrationnelle, électronique et magnétique. On suppose que toutes les lacunes sont isolées dans le système (aucun amas de lacunes ne se forme), ce qui implique que $E^f\left(V\right)_{|Fe}$ et $S^f\left(V\right)_{|Fe}$ ne dépendent pas de $N_V$, et définissons l'énergie libre de formation d'une lacune isolée : $\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|Fe} = E^f\left(V\right)_{|Fe} - k_B T S^f\left(V\right)_{|Fe}$. Enfin, le dernier terme de l'Eq. A.2 correspond au terme d'entropie de configuration créé par l'insertion de $N_V$ lacunes réparties parmi $N_s = N_V + N_{\mathrm{Fe}}$ sites cristallographiques.

En combinant les Eqs. A.1 et A.2 :

$$N_{\mathrm{Fe}}\left.\frac{\partial \gamma_{surf}}{\partial N_V}\right|_{N_{\mathrm{Fe}}} + \mathcal{F}^f\left(V\right)_{|Fe} - k_B T \frac{\partial}{\partial N_V}\left[\ln\begin{pmatrix} N_V + N_{\mathrm{Fe}} \\ N_V \end{pmatrix}\right] = 0. \tag{A.3}$$

Le système étant grand, nous considérons que $N_V$ et $N_{Fe}$ sont tous les deux des grands nombres, auxquels on peut appliquer la formule de Stirling, $\log\left(N!\right) = N\log\left(N\right) - N$.

$$
\begin{aligned}
\ln\begin{pmatrix} N_V + N_{\mathrm{Fe}} \\ N_V \end{pmatrix} &= \ln\left(\frac{(N_V + N_{\mathrm{Fe}})!}{N_V! N_{\mathrm{Fe}}!}\right) \\
&= \ln\left((N_V + N_{\mathrm{Fe}})!\right) - \ln\left(N_V!\right) - \ln\left(N_{\mathrm{Fe}}!\right) \\
&= (N_V + N_{\mathrm{Fe}}) \ln\left(N_V + N_{\mathrm{Fe}}\right) - N_V \ln\left(N_V\right) - N_{\mathrm{Fe}} \ln\left(N_{\mathrm{Fe}}\right) \\
&= N_V \ln\left(\frac{N_V + N_{\mathrm{Fe}}}{N_V}\right) + N_{\mathrm{Fe}} \ln\left(\frac{N_V + N_{\mathrm{Fe}}}{N_{\mathrm{Fe}}}\right). \qquad \text{(A.4)}
\end{aligned}
$$

La dérivée de ce terme s'écrit donc :

$$
\frac{\partial}{\partial N_V}\left[\ln\begin{pmatrix} N_V + N_{\mathrm{Fe}} \\ N_V \end{pmatrix}\right] = \ln\left(\frac{N_s}{N_V}\right) - N_V \frac{N_{\mathrm{Fe}}}{N_V^2} \frac{N_V}{N_V + N_{\mathrm{Fe}}} + N_{\mathrm{Fe}} \frac{1}{N_{\mathrm{Fe}}} \frac{N_{\mathrm{Fe}}}{N_{\mathrm{Fe}} + N_V} = -\ln\left([V]\right), \qquad \text{(A.5)}
$$

avec $[V] = N_V / N_s$. La concentration de lacunes à l'équilibre est donc donnée par l'équation suivante :

$$
N_{\mathrm{Fe}} \left.\frac{\partial \gamma_{surf}}{\partial N_V}\right|_{N_{\mathrm{Fe}}} + \mathcal{F}^f\left(V\right)_{|Fe} + k_B T \ln\left([V]\right) = 0. \qquad \text{(A.6)}
$$

En négligeant la variation d'énergie de surface (par exemple en considérant la création d'une lacune selon le processus de la Fig. 1.7), on obtient la relation classique :

$$
[V] = \exp\left(-\frac{\mathcal{F}^f\left(V\right)_{|Fe}}{k_B T}\right). \qquad \text{(A.7)}
$$

Il est intéressant de noter que cette relation provient de la compensation du gain d'énergie du système (déstabilisation) dû à la création des lacunes (et donc suppression de liaisons Fe-Fe) par la baisse d'énergie du système (stabilisation) due à l'entropie de configuration ainsi générée. En effet, en utilisant l'Eq. A.7, la différence d'énergie libre $\Delta\mathcal{F}$ entre un système contenant $N_V$ lacunes et un système ne contenant pas de lacunes $(N_V = 0)$ s'exprime (en négligeant la variation d'énergie de surface avec $N_V$) :

$$
\Delta\mathcal{F} = N_{\mathrm{Fe}} k_B T \ln\left(1 - [V]\right) < 0, \qquad \text{(A.8)}
$$

ce qui explique bien que le système avec lacunes est plus stable que le système sans lacunes, d'où l'existence d'une certaine concentration d'équilibre de lacunes dans le système. Pour des concentrations très faibles de lacunes $([V] \ll 1)$, la différence d'énergie $\Delta\mathcal{F}$ est cependant très faible, ce qui implique que les systèmes avec et sans lacunes ont des énergies libres très proches. Cependant, le système parfait (sans lacunes) est unique d'un point de vue microscopique, puisque tous les sites cristallographiques sont occupés par des atomes de fer. L'ajout de lacunes au système lui confère une certaine entropie de configuration et donc de nombreux états microscopiques dégénérés. Ainsi, même dans la limite $[V] \ll 1$ (soit $\Delta\mathcal{F} \sim 0$), le système avec lacunes est beaucoup plus probable que le système parfait.

# B Valeurs des interactions de l'Hamiltonien

Cette annexe donne les valeurs des différentes interactions thermodynamiques utilisées dans l'Hamiltonien développé au Chap. 1 pour les systèmes Fe-$V$-$X$, $X$ = C, N, O. Tout d'abord la Fig. B.30 montre les schémas des interactions de triplets, de type $\varepsilon^{xyz}_{\alpha\beta\gamma}$ .Cette notation représente l'interaction entre $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$, avec $\alpha$ et $\beta$ $x^{èmes}$ nn, $\beta$ et $\gamma$ $y^{èmes}$ nn, $\alpha$ et $\gamma$ $z^{èmes}$ nn. Pour les systèmes Fe-$V$-$X$, les notations en termes de plus proches voisins sont présentées sur la Fig. 1.5.

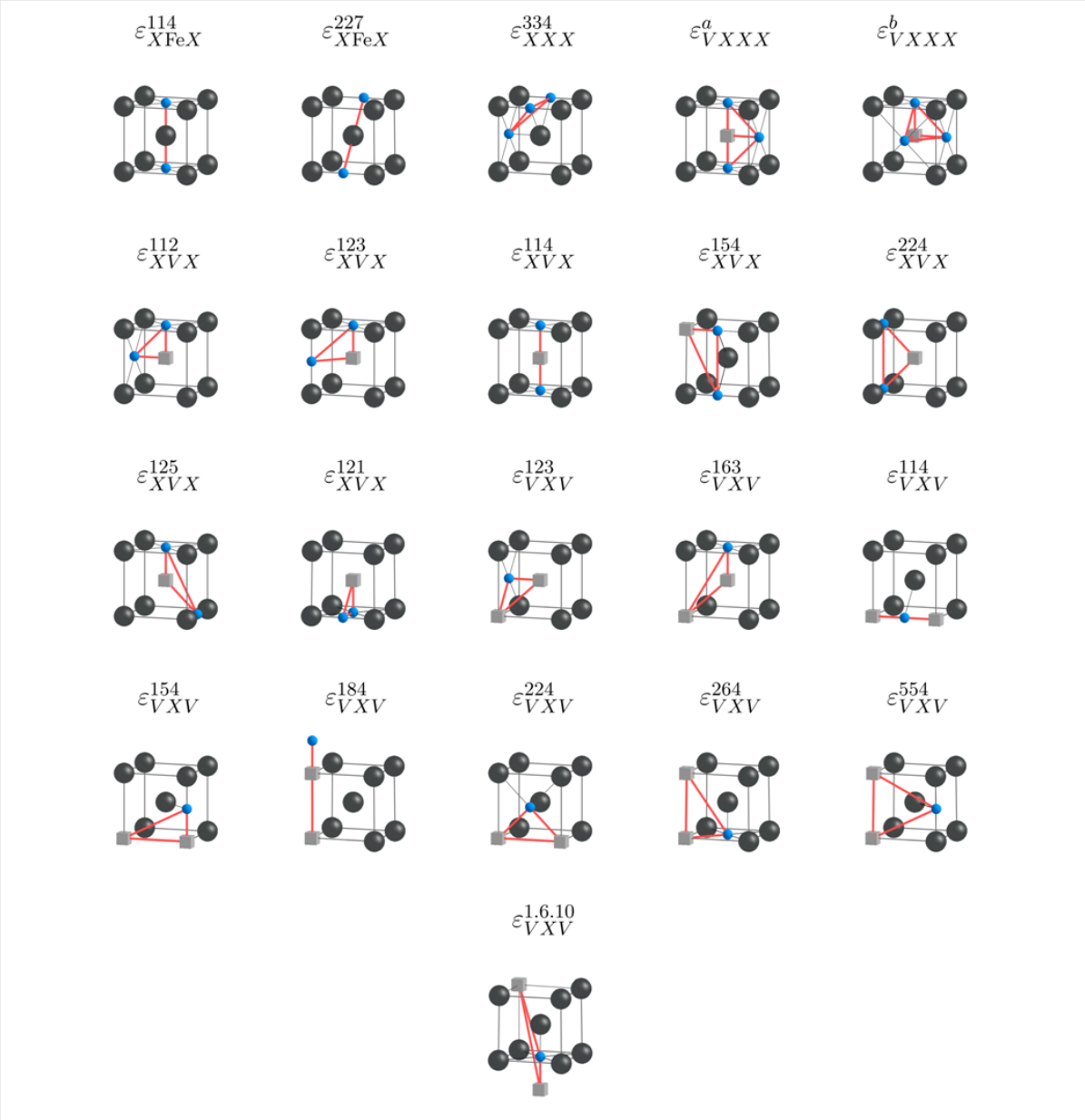



FIGURE B.30 – Schémas des interactions de triplets $\varepsilon^{xyz}_{\alpha\beta\gamma}$. Cette notation représente l'interaction entre $\alpha$, $\beta$ et $\gamma$, avec $\alpha$ et $\beta$ $x^{èmes}$ nn, $\beta$ et $\gamma$ $y^{èmes}$ nn, $\alpha$ et $\gamma$ $z^{èmes}$ nn. Pour les systèmes Fe-$V$-$X$, les notations en termes de plus proches voisins sont présentées sur la Fig. 1.5.

Ensuite sont présentées les valeurs des interactions thermodynamiques pour chaque système : Fe-$V$-C (Tableau B.9), Fe-$V$-N (Tableau B.10) et Fe-$V$-O (Tableau B.11). Ces valeurs ont été publiées dans la Réf. [20].

Suite à la discussions du § 4.3.1, le modèle d'interaction pour le système Fe-$V$ est réduit à la définition des énergies d'ordre $3^{èmes}$ nn ($\omega_3^{FeV} = 0.21$ eV) et $4^{èmes}$nn ($\omega_4^{FeV} = 0.28$ eV).

| Interaction | $\varepsilon^{1}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{2}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{3}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{4}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{5}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{6}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{7}_{\mathrm{CC}}$ | $\varepsilon^{8}_{\mathrm{CC}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Valeur - [eV] | 1.90 | 0.81 | 0.22 | 0.02 | 0.05 | 0.07 | 0.09 | 0.14 |
| Interaction | $\varepsilon^{4}_{\mathrm{CFeC}}$ | $\varepsilon^{1}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{2}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{5}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{6}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{8}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{8\mathrm{L}}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{112}_{\mathrm{C}V\mathrm{C}}$ |
| Valeur - [eV] | 1.52 | -0.41 | 0.16 | 0.08 | -0.18 | 0.04 | 0.16 | -1.17 |
| Interaction | $\varepsilon^{114}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{154}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{184}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{163}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{123}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{224}_{V\mathrm{C}V}$ | $\varepsilon^{a}_{V\mathrm{CCC}}$ | $\varepsilon^{b}_{V\mathrm{CCC}}$ |
| Valeur - [eV] | 0.10 | -0.12 | -0.09 | 0.10 | 0.20 | 0.17 | 0.59 | 0.82 |

TABLE B.9 – Valeurs des interactions thermodynamiques de notre Hamiltonien pour le système Fe-$V$-C.

| Interaction | $\varepsilon^{1}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{2}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{3}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{4}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{5}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{6}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{7}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{8}_{\mathrm{NN}}$ | $\varepsilon^{8\mathrm{L}}_{\mathrm{NN}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Valeur - [eV] | 2.00 | 0.89 | 0.28 | 0.04 | 0.10 | 0.09 | 0.08 | 0.11 | 0.02 |
| Interaction | $\varepsilon^{114}_{\mathrm{NFeN}}$ | $\varepsilon^{227}_{\mathrm{NFeN}}$ | $\varepsilon^{1}_{V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{2}_{V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{5}_{V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{6}_{V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{8}_{V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{8\mathrm{L}}_{V\mathrm{N}}$ | - |
| Valeur - [eV] | 1.24 | -0.12 | -0.73 | -0.17 | 0.01 | -0.18 | 0.06 | 0.18 | - |
| Interaction | $\varepsilon^{123}_{\mathrm{N}V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{125}_{\mathrm{N}V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{224}_{\mathrm{N}V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{114}_{\mathrm{N}V\mathrm{N}}$ | $\varepsilon^{224}_{V\mathrm{N}V}$ | $\varepsilon^{123}_{V\mathrm{N}V}$ | $\varepsilon^{163}_{V\mathrm{N}V}$ | $\varepsilon^{114}_{V\mathrm{N}V}$ | $\varepsilon^{184}_{V\mathrm{N}V}$ |
| Valeur - [eV] | -0.05 | -0.07 | -0.19 | -0.11 | 0.31 | 0.27 | 0.12 | 0.53 | -0.19 |

TABLE B.10 – Valeurs des interactions thermodynamiques de notre Hamiltonien pour le système Fe-$V$-N.

| Interaction | $\varepsilon^{1}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{2}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{3}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{4}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{5}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{6}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{7}_{\mathrm{OO}}$ | $\varepsilon^{334}_{\mathrm{OOO}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Valeur - [eV] | 0.67 | 0.33 | -0.19 | -0.24 | 0.11 | -0.01 | -0.09 | 0.06 |
| Interaction | $\varepsilon^{114}_{\mathrm{OFeO}}$ | $\varepsilon^{1}_{V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{2}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{5}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{6}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{8}_{V\mathrm{C}}$ | $\varepsilon^{8\mathrm{L}}_{V\mathrm{C}}$ | - |
| Valeur - [eV] | 1.46 | -1.43 | -0.56 | -0.03 | -0.32 | 0.01 | 0.22 | - |
| Interaction | $\varepsilon^{121}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{112}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{123}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{125}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{224}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{114}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | $\varepsilon^{154}_{\mathrm{O}V\mathrm{O}}$ | - |
| Valeur - [eV] | 0.41 | 0.55 | 0.24 | -0.28 | -0.07 | 0.08 | 0.22 | - |
| Interaction | $\varepsilon^{114}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{224}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{123}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{163}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{184}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{554}_{V\mathrm{O}V}$ | $\varepsilon^{1.6.11}_{V\mathrm{O}V}$ | - |
| Valeur - [eV] | 0.83 | 0.33 | 0.36 | 0.22 | -0.14 | -0.21 | 0.43 | - |

TABLE B.11 – Valeurs des interactions thermodynamiques de notre Hamiltonien pour le système Fe-$V$-O.

# C Vérification des lois capillaires à l'échelle atomique

Nous avons développé une méthode itérative et déterministe d'exploration de l'espace des configurations (*cf.* § 1.3.2). Cette méthode utilise un Hamiltonien sur réseau et permet de calculer efficacement l'énergie de la configuration la plus stable d'un amas de taille $N$. Dans cette annexe, nous souhaitons comparer les résultats obtenus par cette méthode à ceux des lois classiques de type capillaire (*e.g.* [245]). Celles-ci utilisent une description continue du système, approximation qui semble justifiée aux grandes tailles, mais pas nécessairement aux petites. La comparaison est effectuée sur deux exemples, les amas de lacunes dans le fer-$\alpha$ (amas tridimensionnels) et les amas d'oxygène dans le fer-$\alpha$ (amas bidimensionnels).

## C.1 Amas de lacunes dans le fer-$\alpha$

Dans le fer $\alpha$, les lacunes ont des énergies de liaison attractives entre elles aux $3^{èmes}$ et $4^{èmes}$ nn (*cf.* Fig. 1.5 pour la numérotation des voisins). Ainsi, les lacunes vont s'agglomérer sous forme de cavités, dont la géométrie a été présentée en détail dans le Chap. 4. Précisons que pour cette annexe, le modèle d'interaction entre lacunes a été modifié de manière à ce que l'énergie de liaison totale par lacune de la cavité converge bien vers l'énergie de formation de lacunes dans le fer pur ($E^f(V)_{|\mathrm{Fe}} = 2.12$ eV) lorsque la taille de la cavité augmente. Le Tableau C.12 récapitule les interactions non nulles de l'Hamiltonien utilisé dans cette section pour le système binaire Fe-$V$ :

| Interaction | $\varepsilon^{3}_{VV}$ | $\varepsilon^{4}_{VV}$ | $\varepsilon^{10}_{VV}$ | $\varepsilon^{337}_{VVV}$ | $\varepsilon^{447}_{VVV}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeur - [eV] | -0.1800 | -0.3000 | -0.0280 | 0.0290 | -0.0156 |

TABLE C.12 – Interactions non nulles faisant partie de l'Hamiltonien utilisé pour obtenir les énergies de liaison totales des amas lacunaires dans le fer-$\alpha$.

Les lois de type capillaire supposent que les amas peuvent être traités comme des objets macroscopiques, dans un cadre continu. On attribue à chaque amas une énergie de volume, qui est l'énergie de cohésion par atome d'un amas infiniment grand, ainsi que diverses composantes énergétiques liées à la taille finie de l'objet : défauts d'énergie des surfaces, des bords et des coins. En tout généralité, l'énergie de liaison totale par atome d'un amas de taille $N$ s'exprime alors $\mathcal{F}_N$ :

$$\mathcal{F}_N = \frac{1}{N}\left(\sum_v N_v\mathcal{F}_v + \sum_s N_s\mathcal{F}_s + \sum_b N_b\mathcal{F}_b + \sum_c N_c\mathcal{F}_c\right), \tag{C.1}$$

où $v$, $s$, $b$ et $c$ représentent respectivement les différents types d'atomes de volume, de surface, de bord et de coin. Par type d'atome nous dénommons les composants de même nature chimique et situés dans le même environnement chimique local. Dans la limite d'un amas tridimensionnel de taille infinie :

$$\begin{aligned} &N_v \propto N, \\ &N_s \propto N^{2/3}, \\ &N_b \propto N^{1/3}, \\ &N_c \propto 1. \end{aligned} \tag{C.2}$$

Ainsi, l'énergie de l'Eq. C.1 peut s'exprimer en fonction de $N$ :

$$\mathcal{F}_N = A_v + A_s N^{-\frac{1}{3}} + A_b N^{-\frac{2}{3}} + A_c N^{-1}. \tag{C.3}$$

Les coefficients $A_v$, $A_s$, $A_b$ et $A_c$ sont des fonctions de la géométrie de l'amas et des environnements chimiques de chaque composant de l'amas. L'approximation capillaire consiste à supposer que ces quatre coefficients sont indépendants de la taille $N$ de l'amas, ce qui est vérifié dans la limite $N \to \infty$. Aux plus petites tailles cependant, certains effets de taille finie, dus notamment au caractère discret du réseau cristallographique (*cf.* § 4.3.3), ne sont pas négligeables. Nous testons donc ici la validité d'une approche couramment utilisée, à savoir calculer l'énergie de liaison des petits amas, puis extrapoler aux grandes tailles en utilisant l'Eq. C.3.

La méthode développée au § 1.3.2 a été utilisée pour calculer l'énergie de liaison totale de la configuration la plus stable des amas de lacunes contenant entre 1 et 1095 lacunes. Les énergies obtenues (par lacunes) sont représentées par les symboles noirs sur la Fig. C.31 a). La courbe rouge est obtenue en ajustant les coefficients $A_x$ de l'Eq. C.3 sur les données obtenues à l'échelle atomique. La courbe bleue utilise une version plus simple et plus répandue de l'approximation capillaire qui consiste à négliger les contributions énergétiques des atomes de bords et de coins. En comparant ces deux courbes pour $N < 10$, on voit que ces termes sont nécessaires pour éviter les valeurs négatives d'énergie de liaison pour les petits amas. Aussi l'ajout de ces termes de bords et de coins permet de mieux reproduire les données atomiques sur tout l'intervalle des tailles d'amas. Cependant l'accord n'est pas parfait, comme on peut le voir avec le grossissement de la Fig. C.31 b), où encore en regardant la pente des courbes aux grandes tailles sur la Fig. C.31 a). Au-delà de 1000 lacunes, le modèle capillaire converge plus vite que le modèle atomique vers la valeur de volume infini. Cependant, pour un amas de 1000 lacunes, on est encore loin de cette valeur de volume infini (2.12 eV), ce qui explique qu'il y aura tout une plage de tailles d'amas où les énergies de liaison prédites par le modèle capillaire seront sur-estimées. La Fig. C.31 c) montre des différences d'énergies de liaison totales entre deux amas consécutifs et fait apparaître une grande disparité des énergies d'ajout obtenues à l'échelle atomique, disparité qui est totalement masquée par un modèle de type capillaire. Rappelons que ce sont ces différences qui sont impliquées dans la théorie classique de la nucléation et dans les modèles de dynamique d'amas.

Ainsi l'expression C.3 permet de reproduire de manière acceptable les énergies d'amas obtenues à l'échelle atomique, en prenant les coefficients $A_x$ indépendants de la taille. En revanche, les différences d'énergies entre deux amas de tailles consécutives sont mal reproduites. De plus, il convient d'être vigilant lorsque l'on utilise cette expression pour extrapoler des énergies de liaison d'amas plus gros, car alors le résultat est fonction de la base de donnée utilisée pour l'ajustement. En effet, le Tableau C.13 montre les coefficients $A_x$ obtenus lorsqu'ils sont ajustés sur différents ensembles de données. Les variations sont importantes d'un ajustement à l'autre, ce qui tend à montrer la dépendance en taille de ces coefficients, et donc la difficulté d'extrapoler aux énergies de liaison des gros amas avec un modèle de type capillaire.

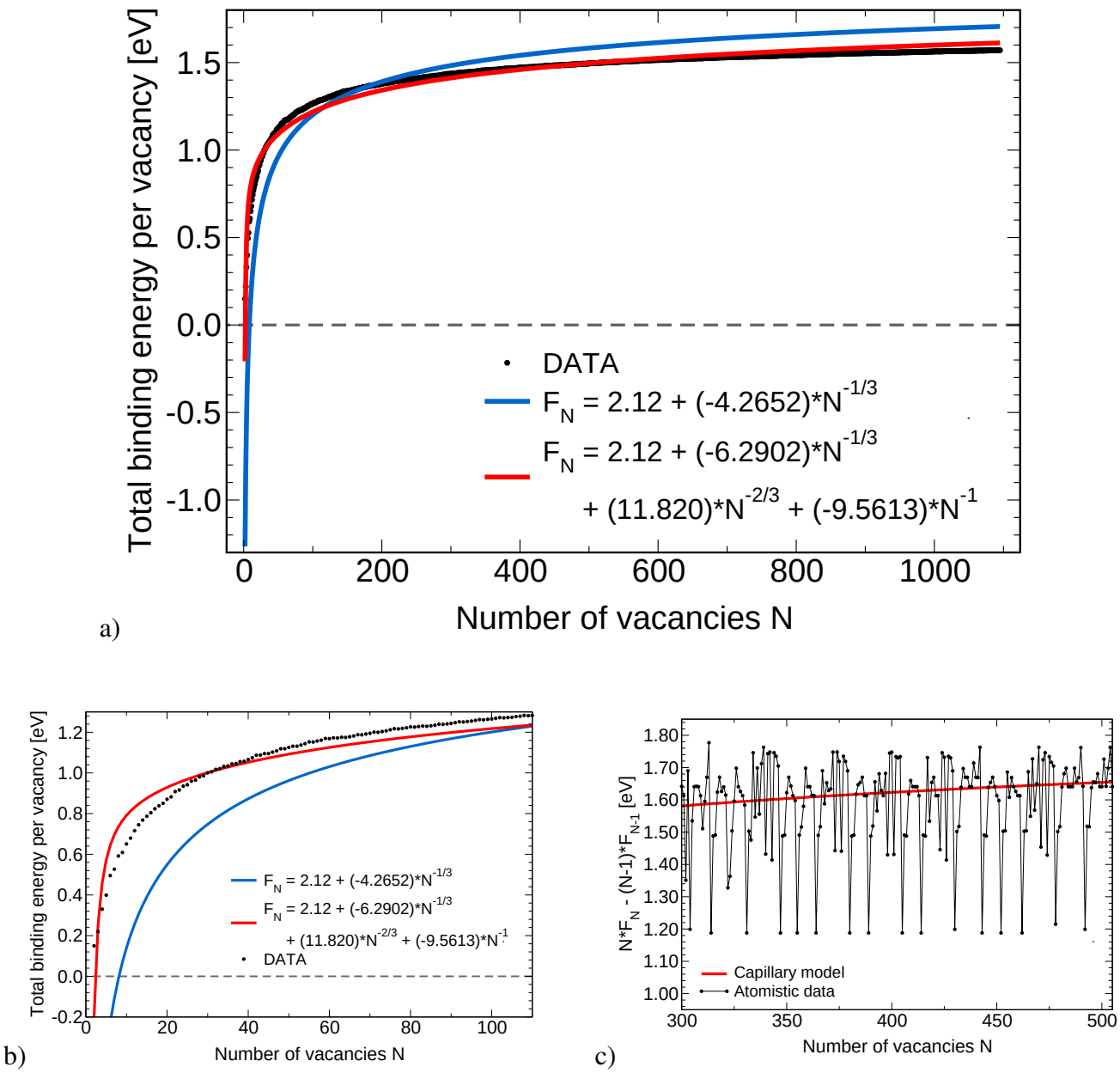



FIGURE C.31 – a) Énergies de liaison totales d'amas de $N$ lacunes (en eV) obtenues à l'échelle atomique (symboles noirs) grâce à notre méthode déterministe d'exploration de l'espace des configurations (§ 1.3.2). La courbe rouge correspond à un ajustement de ces données par un modèle capillaire (Eq. C.3), et la courbe bleue correspond à une version simplifiée de modèle capillaire pour laquelle $A_b = A_c = 0$ ; b) Grossissement de la courbe a) pour $0 < N \leq 110$ ; c) Différences d'énergies de liaison d'amas $N\mathcal{F}_N - (N-1)\,\mathcal{F}_{N-1}$ pour $300 \leq N \leq 500$.

| | $A_v$ | $A_s$ | $A_b$ | $A_c$ |
|---|---|---|---|---|
| Ajusté sur les 1095 valeurs (idem Fig. C.31) | 2.1200 | -6.2902 | 11.820 | -9.5613 |
| Ajusté sur les 500 premières valeurs | 2.1200 | -5.6804 | 8.6404 | -6.2062 |
| Ajusté sur les 595 dernières valeurs | 2.1200 | -10.526 | 70.124 | -205.74 |

TABLE C.13 – Coefficients $A_x$ obtenus en ajustant un modèle capillaire (Eq. C.3) sur différents ensembles des énergies de liaisons d'amas obtenues à l'échelle atomique.

## C.2 Amas d'oxygène dans le fer-$\alpha$

D'après le Tableau B.11, les énergies de paires les plus attractives pour les atomes d'oxygène sont aux $3^{èmes}$ et $4^{èmes}$ nn. Les atomes d'oxygène vont donc chercher à maximiser le nombre d'interactions de ce type. La structure ainsi produite contiendra également des triplets répulsifs de type $\varepsilon^{334}_{\mathrm{OOO}}$, mais ceux-ci ne sont pas suffisamment répulsifs pour contrebalancer les liaisons attractives $\varepsilon^{3}_{\mathrm{OO}}$ et $\varepsilon^{4}_{\mathrm{OO}}$. La structure la plus stable formée par ces atomes d'oxygène est en réalité une plaque de deux épaisseurs atomiques, représentée sur la Fig. C.32. L'énergie de liaison totale par atome de la phase infinie vaut :

$$\mathcal{F}_\infty = \frac{4}{2}\varepsilon^{3}_{\mathrm{OO}} + \frac{4}{2}\varepsilon^{4}_{\mathrm{OO}} + \frac{4}{2}\varepsilon^{7}_{\mathrm{OO}} + \frac{12}{3}\varepsilon^{334}_{\mathrm{OOO}} = -0.80\,\mathrm{eV} \tag{C.4}$$

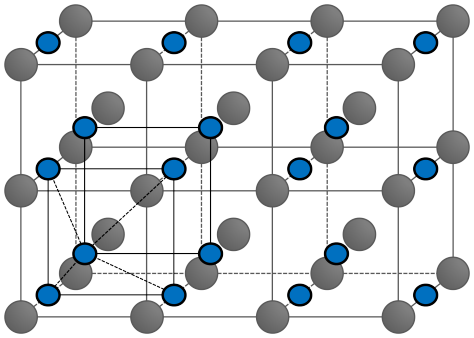


FIGURE C.32 – Structure d'une plaque d'atomes d'oxygène constituée de deux plans décalés l'un par rapport à l'autre, et parallèles aux plans $\{100\}$ du fer-$\alpha$. À l'intérieur de chacun de ces deux plans, les atomes d'oxygène forment un réseau quadratique, dont la paramètre de maille est égal à celui du fer-$\alpha$. Les liaisons entre les plans sont des liaisons $\varepsilon^{3}_{\mathrm{OO}}$. Un oxyde de fer formé par ces plaques d'oxygène a une stœchiométrie $\mathrm{Fe_2O}$.

On peut s'étonner de ne pas obtenir une agglomération tridimensionnelle des atomes d'oxygène dans le fer-$\alpha$, mais ceci s'explique en fait simplement. La Fig. C.33 a) montre le type de structure tridimensionnelle à laquelle on pourrait penser. Le problème est que cet empilement fait apparaître des interactions de triplets très répulsives $\varepsilon^{114}_{\mathrm{OFeO}} = 1.46$ eV qui déstabilisent fortement la structure (en rouge). Ainsi, les deux plaques d'atomes d'oxygène doivent se trouvent à une distance supérieure ou égale à deux paramètres de maille (dans la direction perpendiculaire au plan des plaques) pour éviter ces interactions répulsives (*cf.* Fig. C.33 b). La portée de notre Hamiltonien étant limitée, les plaques n'interagissent pas dans notre modèle. En réalité, il devrait y avoir des interactions élastiques entre ces plaques (ligne rouge pointillée),

interactions qui piloteraient la distance optimale entre deux plaques, ainsi que les directions de croissance préférentielles de l'oxyde (dans le plan des plaques ou perpendiculairement à celles-ci).

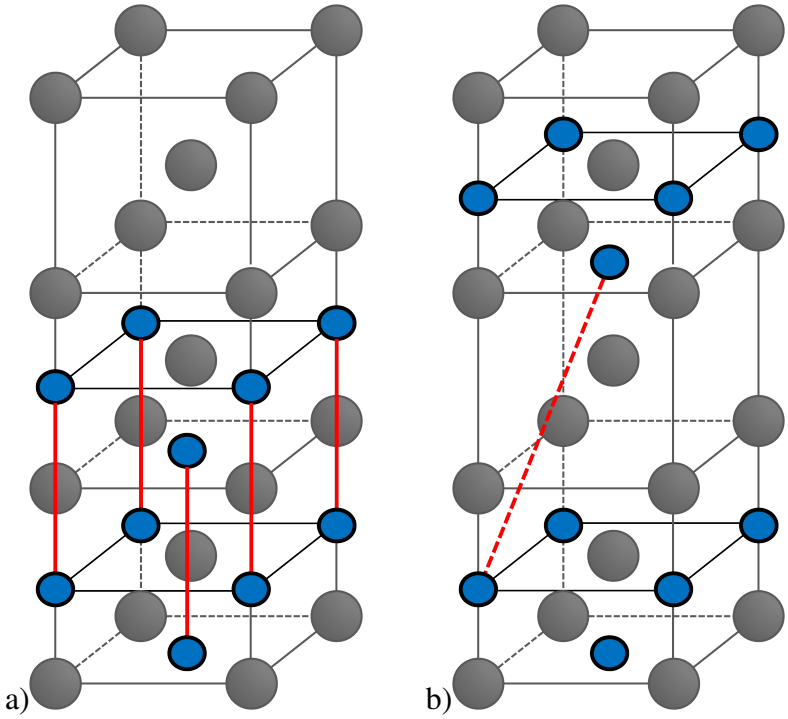



FIGURE C.33 – a) Schéma de deux plaques d'oxygène séparées par un paramètre de maille. Cela génère des interactions très répulsive de type $\varepsilon^{114}_{\mathrm{OFeO}}$ (trait continu rouge). b) Schéma de deux plaques d'oxygène séparées par deux paramètres de maille. Il y a probablement des interactions de type élastique entre ces plaques (trait pointillé rouge), mais celles-ci sont négligées dans notre Hamiltonien car à trop longue portée.

La structure étant bidimensionnelle l'expression de la loi capillaire varie par rapport à l'Eq. C.3. En effet, il n'y a pas d'atome de volume à proprement parlé puisque chaque atome d'oxygène fait partie de l'interface entre cette oxyde de stœchiométrie $\mathrm{Fe_2O}$ et la solution solide de $\alpha\mathrm{Fe}$. Pour un oxyde comprenant $N$ atomes d'oxygène, on a alors les relations de proportionnalité suivantes :

$$\begin{aligned} N_v &= 0, \\ N_s &\propto N, \\ N_b &\propto N^{1/2}, \\ N_c &\propto 1. \end{aligned} \tag{C.5}$$

Ce qui permet d'écrire la loi capillaire (énergie de liaison totale par atome d'oxygène d'un amas de taille $N$) sous la forme :

$$\mathcal{F}_N = \mathcal{F}_\infty + A_b N^{-\frac{1}{2}} + A_c N^{-1}. \tag{C.6}$$

Là encore, $A_b$ et $A_c$ sont des fonctions de la forme du contour de la plaque, forme qui peut potentiellement varier avec la taille, ce qui rend ces coefficients *a priori* dépendants de la taille de l'amas. L'approximation capillaire consiste une fois de plus à considérer les coefficients $A_b$ et $A_c$ comme indépendants de $N$. De la même manière qu'au paragraphe précédent, nous souhaitons vérifier cette approximation en regardant s'il est possible d'ajuster les énergies de liaison d'amas calculées à l'échelle atomique par la loi définie par l'Eq. C.6. Nous avons utilisé notre méthode déterministe d'exploration de l'espace des configurations (§ 1.3.2) pour obtenir ces énergies de liaisons d'amas à partir de notre Hamiltonien sur réseau (*cf.* Tableau B.11), pour une plaque comprenant jusqu'à 500 atomes d'oxygène. Ces résultats sont représentés en symboles noirs sur la Fig. C.34. L'ajustement par un modèle capillaire correspondant à l'Eq. C.6 est quant à lui représenté par une ligne continue rouge.

Les conclusions sont similaires à celles obtenues pour les amas de lacunes, à savoir que le modèle capillaire est capable de reproduire les données atomistiques sur un large intervalle de tailles. Cependant, l'extrapolation aux grandes tailles reste dangereuse : en effet, la Fig. C.34 montre que dans l'intervalle $400 \leq N \leq 500$, la courbe du modèle capillaire a une pente plus élevée que celle qui correspond au calcul à l'échelle atomique. Cela signifie que le modèle capillaire surestime la stabilité des gros amas. Enfin, ce type de modèle masque les variations de l'énergie d'ajout d'un atome d'oxygène aux amas. Ainsi, les différences d'énergie de liaison totale entre deux amas de tailles consécutives ne sont pas reproduites de manière satisfaisante, comme le montre la Fig. C.35.

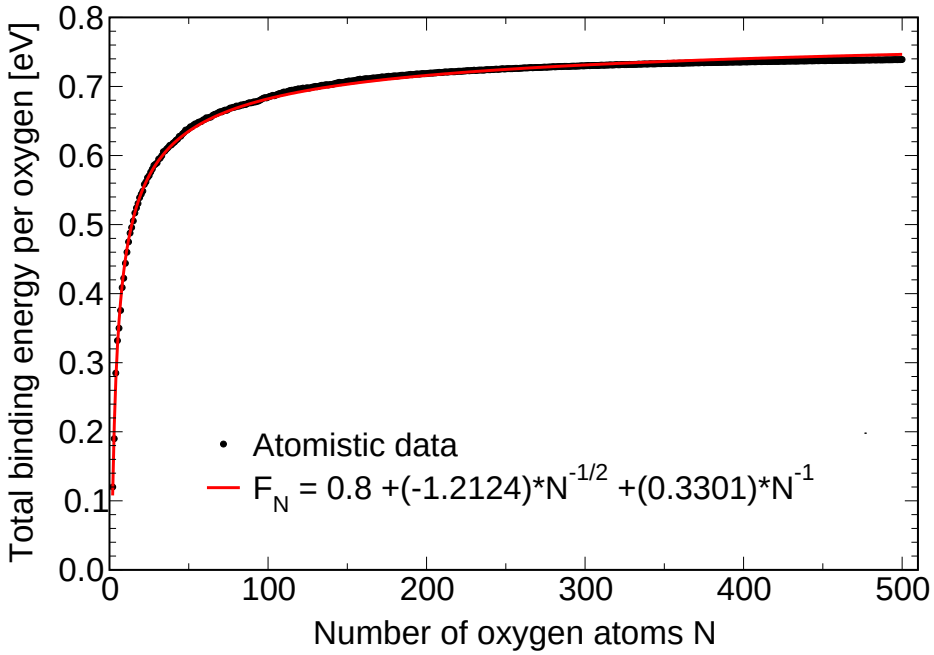



FIGURE C.34 – Énergies de liaison totales d'amas de $N$ atomes d'oxygène (en eV) obtenues à l'échelle atomique (symboles noirs) grâce à notre méthode déterministe d'exploration de l'espace des configurations (§ 1.3.2). La courbe rouge correspond à un ajustement de ces données par un modèle capillaire (Eq. C.6) pour des amas bidimensionnels.

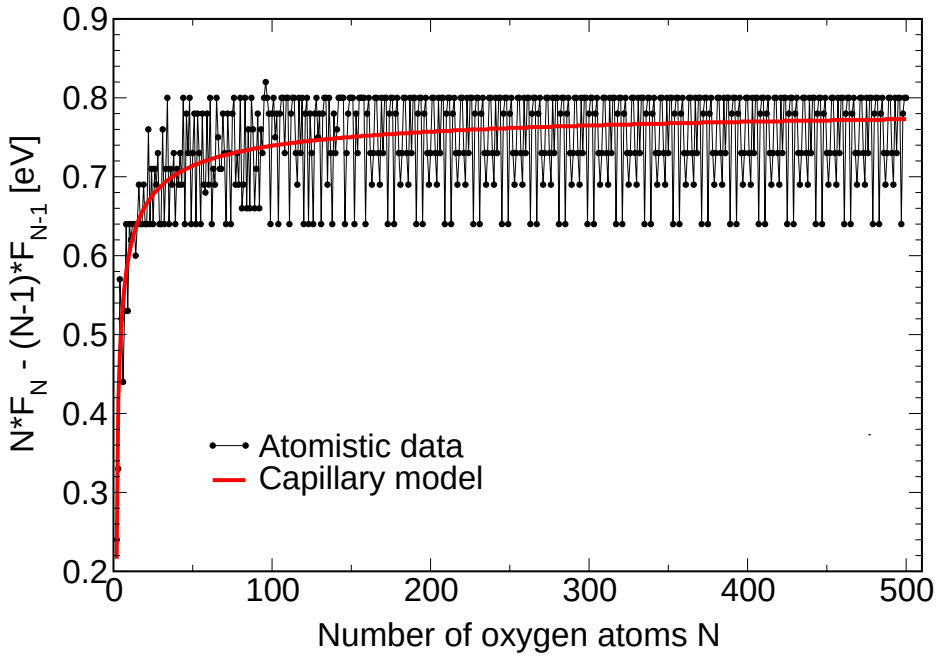



FIGURE C.35 – Différences d'énergies de liaison totales d'amas d'oxygène de tailles consécutives $N\mathcal{F}_N - (N-1)\,\mathcal{F}_{N-1}$ pour $2 \leq N \leq 500$. Le modèle capillaire (en rouge) masque la variété des énergies d'ajout des atomes d'oxygène aux amas, variété que l'on observe à l'échelle atomique (symboles noirs).

# D Convergence en taille d'amas des LTE

Les développements basse-température (LTE) consistent à faire un développement limité de la fonction de partition d'un système autour d'un état de référence (le fer-$\alpha$ pur dans notre cas) en incluant les états de plus bas niveau d'excitation, *i.e.* ceux dont l'écart énergétique par rapport au niveau de référence est le plus faible. On obtient ainsi une fonction de partition tronquée en faisant l'hypothèse que les états d'excitation de plus haute énergie ont un effet négligeable sur le système. Dans ce document, nous expliquons que le choix du niveau d'énergie à partir duquel on effectue cette troncature n'est pas toujours trivial. Par "convergence des LTE" nous entendons un choix justifié de l'emplacement, en termes d'énergie, de la troncature de la fonction de partition. Dans le § 1.4.1.1, nous avons expliqué que chaque niveau d'excitation peut s'interpréter comme un amas adoptant une configuration particulière et que l'énergie associée à un état excité est plus ou moins proportionnelle au nombre de constituants de l'amas. C'est pourquoi nous discutons également le niveau de troncature en termes de taille d'amas.

Les LTE sont généralement utilisés dans des cas où un petit nombre de niveaux d'excitation permet de répondre à la question posée. L'énumération d'un grand nombre de niveaux d'excitation est loin d'être triviale pour la plupart des systèmes. Dans notre étude des solutions solides Fe-$V$-$X$ ($V$=lacunes et $X$=C, N ou O), nous avons mis au point une méthode itérative efficace qui permet d'obtenir un grand nombre de niveaux d'excitation (amas contenant jusqu'à 100 constituants) ainsi que leur multiplicité géométrique exacte (*cf.* Sec. 1.3). Dès lors s'est posée la question suivante : doit-on poursuivre le développement aussi loin que possible et inclure tous les états excités que nous avons pu obtenir ? La logique du LTE veut qu'à partir d'un certain niveau, les états d'excitation suivants deviennent de plus en plus négligeables et que les ajouter au calcul n'amène rien de physiquement intéressant. Il n'y a donc a priori pas de raison de s'inquiéter du niveau de coupure de la série. Cependant, nous avons utilisé ces LTE pour calculer des limites de solubilité (Sec. 1.4.2), c'est-à-dire dans un domaine de concentrations où il y a coexistence de deux phases, ce qui entraîne une divergence de la série, comme nous l'expliquons dans le § D.1. Nous avons alors pris conscience d'une certaine subtilité dans ce calcul, ce qui a entrainé une réflexion sur le choix du niveau de coupure $i_0$.

L'exemple d'un équilibre biphasé permet de mettre en avant cette problématique. Dans cette étude nous négligeons les contre-termes qui permettent de prendre en compte la frustration du système associée à l'encombrement stérique de chaque amas, car nous nous intéressons à des solutions solides diluées (typiquement $[X] \leq 10^{-3}$) pour lesquelles ces effets sont négligeables (*cf.* § 1.3.3.2).

## D.1 Formules générales

Le développement mathématique permettant de calculer le grand-potentiel du système en LTE a été présenté à la Sec. 1.3.3. Dans cette discussion nous considérons que les niveaux d'excitation consistent uniquement à ajouter des solutés $X$ au système (l'état excité $i$ en contient $n_i$). L'ajout d'un soluté au système a un coût énergétique, représenté par le potentiel chimique $\mu_X$, qui est lié à l'énergie de formation du soluté. Cette dernière est fixée arbitrairement par une phase fictive qui n'est pas modélisée explicitement. Nous travaillons donc dans l'ensemble semi-grand-canonique. Précisons que le potentiel chimique $\mu_X$ est en réalité une différence de potentiel chimique, car l'ajout d'un soluté s'accompagne nécessairement de la disparition d'une lacune interstitielle. Pour alléger les notations, $\mu_X$ représente la

différence $\mu_X - \mu_{V_i}$. Dans ces conditions, la concentration en solutés s'écrit :

$$[X] = \sum_{i=1}^{i_0} n_i\, g_i \exp\left(\frac{-\Delta E\,(i) + n_i\,\mu_X}{k_B T}\right) = \sum_{i=1}^{i_0} n_i\, g_i \left[\exp\left(\frac{-E^*\,(i) + \mu_X}{k_B T}\right)\right]^{n_i}. \tag{D.1}$$

L'indice $i$ représente un état d'excitation d'énergie $\Delta E(i)$ (définie par rapport à l'état de référence) [8], de multiplicité géométrique $g_i$ et contenant $n_i$ atomes $X$. $i_0$ est le niveau de troncature de la série, et tout niveau $i$ tel que $\Delta E\,(i) > \Delta E(i_0)$ est négligé dans la fonction de partition. Enfin, $E^*\,(i)$ correspond à la normalisation de l'énergie d'un état excité [9] par le nombre d'atomes de solutés, $E^*\,(i) = E\,(i)\,/n_i$. Rappelons que la probabilité $P\,(i)$ de l'état excité $i$ (ou encore la concentration par site de l'amas $i$) s'écrit :

$$P\,(i) = g_i \left[\exp\left(\frac{-E^*\,(i) + \mu_X}{k_B T}\right)\right]^{n_i}. \tag{D.2}$$

Partons d'un état de référence fer pur, et ajoutons-y des atomes de type $X$, avec une énergie de liaison attractive entre eux (soit $\Delta E\,(i) < 0$). Si l'énergie libre de liaison des amas peut être décrite par une loi de type capillaire (*cf.* annexe C), $E^*\,(i)$ évolue de manière monotone jusqu'à tendre vers une constante qui correspond à l'énergie par atome de soluté d'une phase ordonnée infinie $\mathrm{Fe}_p X_q$ : $\lim_{i\to\infty}(E^*\,(i)) = E^*_\infty\,(Fe_p X_q)$.

- Si $\mu_X > E^*_\infty\,(Fe_p X_q)$, alors il existe un niveau $i_1$ à partir duquel $P\,(i) \geq 1$, ce qui implique que la série de l'Eq. D.1 diverge lorsque $i_0 \to \infty$. Il serait alors incorrect de tronquer la série car cette opération n'est rigoureusement justifiée que dans le cas où $P\,(i)$ décroît avec $i$ et converge vers 0. Or, si la probabilité d'un état excité devient supérieure à 1 (ce qui est d'ailleurs une aberration sur le plan physique), les états excités successifs sont de plus en plus probables (à cause du caractère monotone de $E^*\,(i)$).
- Si $\mu_X < E^*_\infty\,(Fe_p X_q)$, alors $P\,(i)$ décroît, et il existe alors un état excité $i_0$ à partir duquel $P\,(i) \gg P\,(i+1)$, ce qui justifie la troncature de la série à un certain niveau $i_0$ (Eq. D.1).

Supposons maintenant que l'on veuille reproduire un équilibre entre deux phases, par exemple pour en déduire les limites de solubilité. Si l'on fixe le potentiel chimique à sa valeur d'équilibre, alors la thermodynamique du système prévoit l'existence d'une phase, idéalement infinie, de solutés, ce qui signifie qu'on se trouve forcément dans le cas $\mu_X > E^*_\infty\,(Fe_p X_q)$, sans quoi plus la taille de l'amas augmente et plus sa probabilité diminue, et la seconde phase n'apparait jamais. Nous en arrivons à la conclusion qu'un LTE diverge nécessairement dans la lacune de miscibilité d'un alliage à tendance à la démixtion, et qu'il ne peut donc pas reproduire le comportement d'un système biphasé. Une autre manière de voir cela est de noter que pour une série donnée (niveau de coupure $i_0$ fixé), il y a bijection entre le potentiel chimique $\mu_X$ et la concentration en solutés $[X]$, alors que dans un état biphasé, on peut avoir une variation de la concentration à potentiel chimique imposé.

8. Nous considérons que les niveaux d'excitation $i$ sont classés par ordre d'énergie $\Delta E(i)$ croissante.

9. L'énergie d'un état excité peut éventuellement être une énergie libre et donc dépendante de la température. Cependant, précisons que la contribution liée à l'entropie de configuration du système a déjà été prise en compte au travers des coefficients $g_i$.

## D.2 Solution solide Fe-O

Nous choisissons d'illustrer ces considérations sur l'exemple du système FeO, avec le modèle d'interaction résumé dans l'annexe B. Ce système a l'avantage d'être très bien reproduit par une loi capillaire de type disque : l'anisotropie du site interstitiel octaédrique et l'attraction O-O dans le fer font que le modèle d'interaction prédit une précipitation selon une structure en plaques de stœchiométrie $Fe_2O$ (*cf.* annexe C). À notre connaissance, cet équilibre n'a pas été observé expérimentalement mais il permet de résoudre toutes les expressions de manière analytique. En ne prenant en compte que les termes de surface et de bords du précipité 2D (prédominants aux grandes tailles), la loi capillaire de type disque s'écrit (*cf.* annexe C) :

$$E^*(i) = \alpha + \gamma/\sqrt{n_i}. \tag{D.3}$$

$\alpha$ et $\beta$ sont des paramètres que l'on peut tirer du modèle d'interaction : $\alpha = -0.796$, énergie par atome d'oxygène pour un oxyde infini, et $\gamma = 1.118$, issu du défaut d'énergie de liaison sur le périmètre des plaques et de la configuration géométrique de ces dernières. Une énergie d'amas de type capillaire implique $E^*_\infty(\mathrm{Fe_2O}) = \alpha$. L'évolution de $E^*(i)$ est présentée sur la Fig. D.36 :

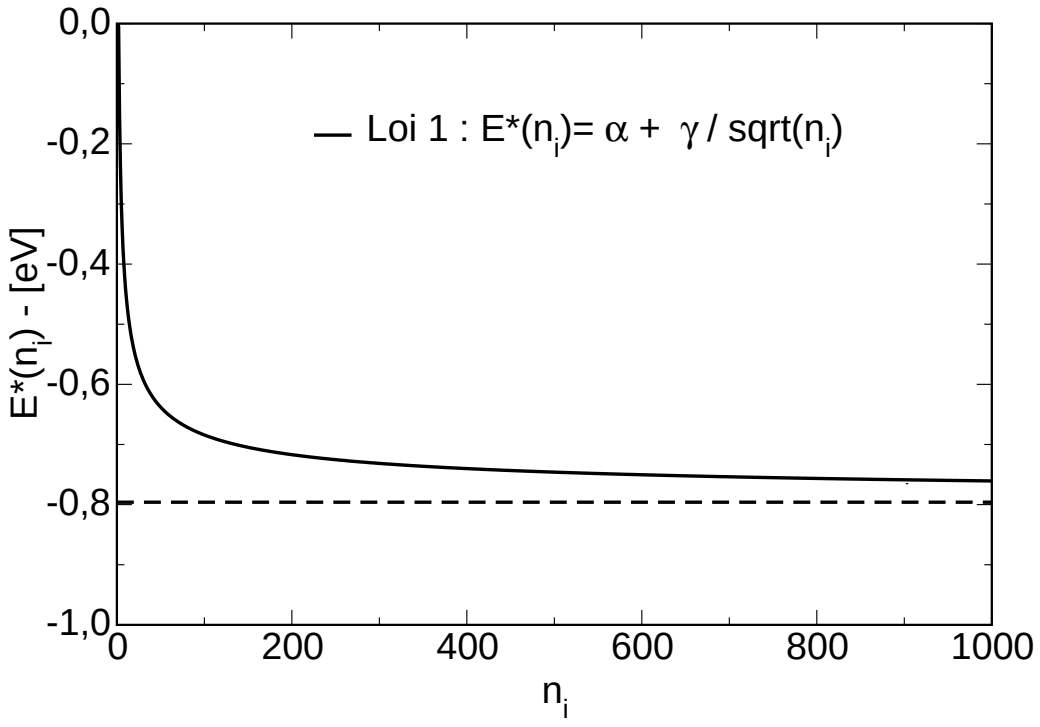



FIGURE D.36 – Évolution de l'énergie d'interaction par atome d'oxygène pour des amas d'oxygène insérés dans une matrice de fer, en fonction du nombre de constituants de l'amas. La ligne pointillée correspond à la valeur $\alpha = \lim_{i\to\infty}(E^*(n_i))$.

D'après l'Eq. D.3, $\lim_{i\to\infty} E^*(i) = \alpha$. Donc si $\mu_X > \alpha$, il existe un nombre critique $i_1$ au-delà duquel $(\mu_X - E^*(i)) \geq 0$ (soit $P(i) \geq 1$) et la série divergera. En général, les premiers termes du LTE sont d'abord de moins en moins probables, ce qui est dû au coût énergétique de l'interface pour les petits

amas. Si la série diverge, c'est qu'il y a une taille d'amas pour laquelle le terme de concentration associé est un minimum. Cette taille peut être calculée analytiquement dans le cas qui nous intéresse :

$$\frac{d[X_i]}{dn_i} = \frac{d}{dn_i}\left(n_i\, g_i \left[\exp\left(\frac{-E^*(i)+\mu_X}{k_B T}\right)\right]^{n_i}\right) = 0. \tag{D.4}$$

$$k_B T + n_i\,(\mu_X - \alpha) - \frac{\gamma}{2}\sqrt{n_i} = 0. \tag{D.5}$$

Le discriminant de ce polynôme d'ordre deux donne l'existence de solutions réelles positives (changement de variable $\eta = \sqrt{n_i}$) :

$$\Delta = \frac{\gamma^2}{4} - 4k_B T\,(\mu_X - \alpha)\,. \tag{D.6}$$

- Si $\Delta \leq 0$, les niveaux d'excitation sont tous plus probables que le précédent : la série diverge et le LTE n'est pas justifié. En effet :

$$\Delta \leq 0 \;\Rightarrow\; \mu_X - \alpha \geq \frac{\gamma^2}{16k_B T} > 0 \;\Rightarrow\; \mu_X > \alpha. \tag{D.7}$$

- Si $\Delta > 0$ il y aura convergence de la solution solide pour $\mu_X \leq \alpha$, c'est-à-dire que les états excités successifs sont de moins en moins probables et $\lim_{i\to\infty} P(i) = 0$. Ce cas est représenté sur la Fig. D.37 a).
- Si $\Delta > 0$ et $\mu_X > \alpha$, la probabilité $P(i)$ décroît initialement avec $i$, passe par un minimum en $i = i_m$, puis croît de manière monotone pour $i > i_m$ et la série diverge. Le nombre d'atomes qui correspondent au minimum de concentration [10] est :

$$n_{i_m} = \left[\frac{\gamma/2 + \sqrt{\Delta}}{2\,(\mu_X - \alpha)}\right]^2. \tag{D.8}$$

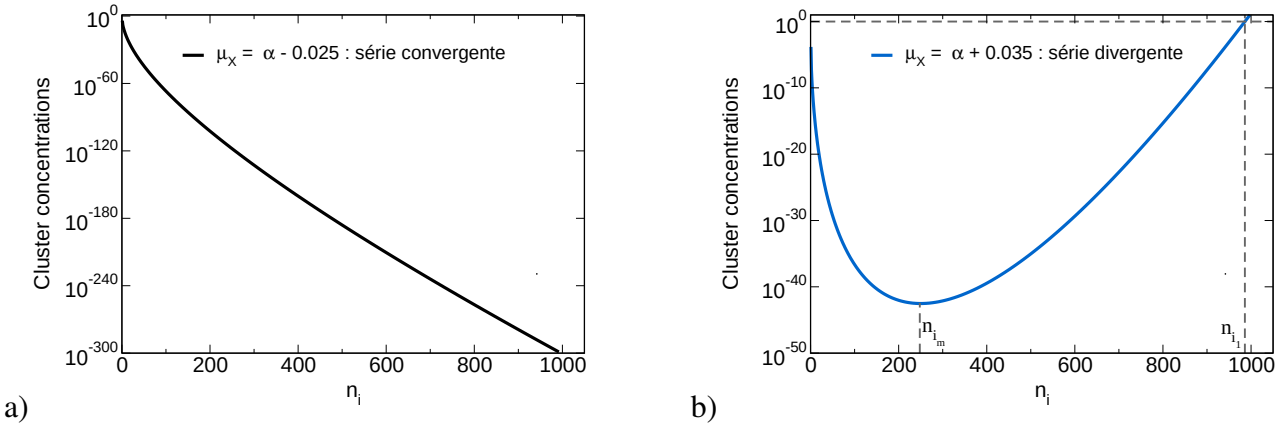



FIGURE D.37 – Évolution des concentrations d'amas en fonction du potentiel chimique à température fixée. Soit la série converge ($\mu_X \leq \alpha$), soit elle diverge ($\mu_X > \alpha$). Dans ce dernier cas, on peut définir $i_1$ pour lequel $(\mu_X - E^*(i_1)) = 0$ et $i_m$ qui correspond à un minimum de concentration (*cf.* Eq. D.8).

10. Dans ce cas, il y a toujours un autre minimum pour un $i_q$ tel que $0 < n_{i_q} < 1$, mais celui-ci est dû à une aberration de la loi capillaire qui croît pour $n < n_{i_q}$ avant de décroître pour $n > n_{i_q}$.

En guise de conclusion, la série converge si $\mu_X \leq \alpha$ et elle diverge pour $\mu_X > \alpha$. Dans ce second cas, il y a un minimum de concentration pour l'état $i_m$ si $\mu_X < \alpha + \gamma^2/(16k_BT)$.

## D.3 Calcul de l'équilibre solution solide / oxyde

Dans la Sec. 1.4.2, les LTE ont été utilisés pour calculer des limites de solubilité. L'équilibre biphasé ne pouvant pas être reproduit par un LTE, ce dernier sert à calculer le grand potentiel (énergie libre grand-canonique) de la solution solide en fonction de la concentration en oxygène. Nous égalons ce potentiel avec celui qu'aurait un oxyde idéal et parfaitement stœchiométrique $\mathrm{Fe_2O}$ si nous reprenons l'exemple de la section précédente. Le potentiel chimique d'équilibre est obtenu en résolvant l'équation suivante (Eq. 1.36) :

$$\sum_{i=1}^{i_0} g_i \exp\left[\frac{-E^*(i)+\mu_X}{k_BT}\right]^{n_i} = \frac{q}{p}\left(\frac{\mu_X + \mathcal{F}^f(\mathrm{O})}{k_BT}\right). \tag{D.9}$$

$\mathcal{F}^f(\mathrm{O})$ est l'énergie de formation de l'oxygène dans Fe pur avec pour état de référence l'oxyde $\mathrm{Fe_2O}$. Cela correspond donc à la différence d'énergie entre un atome d'oxygène isolé dans la matrice de Fe et un atome d'oxygène appartenant à l'oxyde infini. D'après nos conventions et l'Eq. D.3, $\mathcal{F}^f(\mathrm{O}) = -E^*_\infty(\mathrm{Fe_2O}) = -\alpha$. Le potentiel chimique d'équilibre $\mu_X^{eq}$ entre l'oxyde et la solution solide est obtenu en résolvant l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^{i_0} g_i \exp\left[\frac{n_i\left(\mu_X^{eq}-\alpha\right)-\gamma\sqrt{n_i}}{k_BT}\right] = \frac{\mu_X^{eq}-\alpha}{2k_BT}. \tag{D.10}$$

Cette équation n'a de solution que dans le cas $\mu_X^{eq} - \alpha > 0$, soit le cas où le LTE diverge d'après la partie précédente. Cette divergence du LTE semble logique puisque l'on cherche le potentiel chimique où la précipitation est censée se produire, c'est-à-dire le potentiel chimique pour lequel le système est biphasé. Une question intéressante se pose : que se passe-t-il dans le cas où le potentiel chimique vérifie $\alpha < \mu_X < \mu_X^{eq}$ ? Le LTE diverge mais le potentiel chimique d'équilibre n'est pas atteint. Pour mieux comprendre, nous résolvons l'Eq. D.10 en effectuant un développement limité du potentiel chimique qui sera justifié *a posteriori* (cela permet de conserver des expressions analytiques). Le potentiel chimique d'équilibre est écrit sous la forme : $\mu_X^{eq} = \alpha + \delta\mu$, avec $\delta\mu > 0$ nous posons $\theta_i = 2g_i \exp\left(-\gamma\sqrt{n_i}/k_BT\right)$.

$$\sum_{i=1}^{i_0} \theta_i \exp\left(\frac{\delta\mu\, n_i}{k_BT}\right) = \frac{\delta\mu}{k_BT}. \tag{D.11}$$

En supposant $\forall i,\ \delta\mu\, n_i \ll k_BT$,

$$\sum_{i=1}^{i_0} \theta_i \left(1+\frac{\delta\mu\, n_i}{k_BT}\right) = \frac{\delta\mu}{k_BT}. \tag{D.12}$$

$$\delta\mu = k_BT\frac{\sum_{i=1}^{i_0}\theta_i}{\left[1-\sum_{i=1}^{i_0}\theta_i n_i\right]}. \tag{D.13}$$

On peut vérifier que $\delta\mu > 0$ et que $\forall i,\ \delta\mu\, n_i/k_BT \ll 1$, car $\theta_i$ est typiquement inférieur à $10^{-8}$ et $i_0$ est en pratique [11] toujours inférieur à $\sim 10^2$. Dans le cas d'un équilibre avec un précipité de taille finie $N$, l'Eq. D.10 devient :

$$\sum_{i=1}^{i_0} g_i \exp\left[\frac{n_i\left(\mu_X^{eq}-\alpha\right)-\gamma\sqrt{n_i}}{k_BT}\right] = \frac{\mu_X^{eq}-\alpha-\gamma/\sqrt{N}}{2k_BT}.$$

Ainsi,$\delta\mu$ diminue avec $N$ :

$$\delta\mu = k_BT\frac{\gamma/\sqrt{N}+\sum_{i=1}^{i_0}\theta_i}{\left[1-\sum_{i=1}^{i_0}\theta_i n_i\right]}. \tag{D.14}$$

L'application numérique pour l'oxyde $Fe_2O$ décrit par l'Eq. D.3 montre que $\delta\mu$ est très faible, typiquement inférieur à $10^{-5}$. De plus, $i_0$ a une influence négligeable sur la valeur numérique du potentiel chimique d'équilibre et la concentration d'équilibre (à condition d'avoir $i_0$ suffisamment grand, *i.e.* $i_0 \gtrsim 10-15$). Ceci provient du fait que le niveau $i_m$ pour lequel on a un minimum de concentration (*cf.* Fig. D.37 b) intervient très tard dans le LTE (typiquement $n_{i_m} \gtrsim 10^5$) et que nous tronquons le calcul avant.

Ainsi en tronquant la fonction de partition, nous obtenons un résultat qui reste stable en fonction de $i_0$ sur un large intervalle de tailles d'amas, ce qui fait penser qu'on ne biaise pas l'énergie libre de la solution solide en introduisant un rayon de coupure $i_0$ arbitraire. En s'inspirant de la théorie classique de la germination (*e.g.* [52]), nous pensons que le rayon de coupure de la série devrait correspondre à un minimum de probabilité d'état excité, ou encore à un maximum d'énergie libre de liaison d'amas, les deux étant reliés par la relation D.2. En effet, en théorie classique de la germination, tout amas plus gros que la taille critique croît par réactions exothermiques, ce qui veut dire que la croissance de tous ces précipités est motivée par une force motrice thermodynamique. Ces amas sont donc des germes d'oxyde, et il est donc raisonnable de penser que tous ces amas appartiennent à la phase oxyde, et non à la solution solide. À l'inverse, les amas plus petits que le rayon critique sont logiquement attribués à la solution solide, puisque thermodynamiquement, ces amas ont tendance à décroître. Le LTE a pour vocation de décrire une seule phase, dans notre cas la solution solide puisque l'état de base choisi est une matrice de fer pur. Il semble donc justifié de n'inclure que les états excités qui appartiennent à la solution solide dans l'Eq. D.1. Il s'ensuit que le rayon de coupure $i_0$ qui paraît le plus justifié est le niveau d'excitation $i_m$ pour lequel $P(i_m)$ est un minimum de $P(i)$ (Eq. D.8). Précisons que lorsque le système est constitué de la solution solide uniquement, il n'y a pas besoin de définir précisément le rayon de coupure $i_0$. Dans le cas d'un système biphasé où le potentiel chimique est $\mu_X^{eq}$, la fonction $P(i)$ présente un minimum uniquement dans le cas suivant :

$$\frac{\delta\mu}{k_BT} < \left(\frac{\gamma}{4k_BT}\right)^2. \tag{D.15}$$

Si la série diverge et qu'elle ne présente aucun minimum, il faut repenser le choix de l'état de référence du système. La discussion ci-dessus a été menée en termes de taille d'amas, mais dans la réalité il est plus juste de raisonner en termes d'énergies d'états excités. Pour le traitement des solutions solides, les deux façons de procéder devraient *a priori* donner des résultats similaires.

11. Si plus de niveaux d'excitation sont nécessaires pour décrire la solution solide, la pertinence du LTE pour traiter ce problème doit être remise en cause et d'autre méthodes de physique statistique sont certainement mieux adaptées (*i.e.* CVM).

Revenons à présent à la question qui a motivé le calcul de $\delta\mu$. La Fig. D.38 montre qu'il existe une fenêtre de potentiel chimique $\alpha < \mu_X < \mu_X^{eq}$, de largeur $\delta\mu$. Dans cette fenêtre de potentiel chimique, le LTE diverge ($\mu_X > \alpha$) mais l'état d'équilibre n'est pas atteint. Nous n'avons pas réussi à trouver d'explication convaincante sur l'existence de cette zone, qui a peut-être un lien avec les fluctuations critiques aux abords d'une transition de phase (*e.g.* [76]). Cette voie n'a cependant pas été explorée et cette question reste donc pour le moment ouverte. Notons simplement qu'en pratique pour un équilibre entre deux phases, l'Eq. D.15 limite la largeur maximale que peut atteindre cette zone.

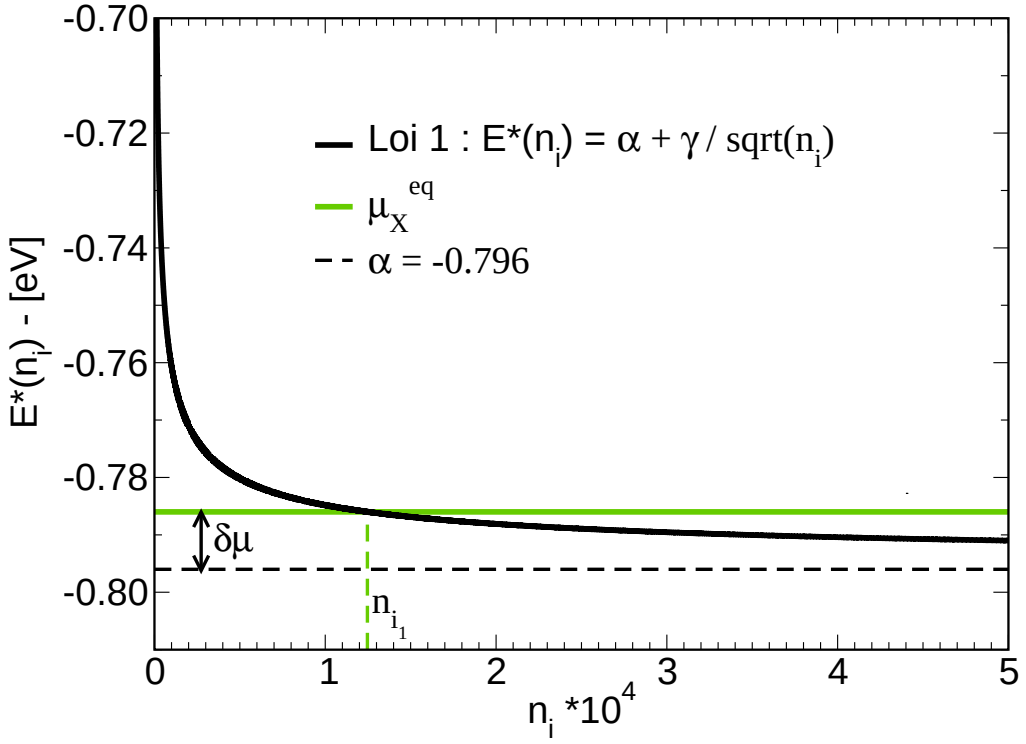



FIGURE D.38 – Évolution de l'énergie d'interaction par atome d'oxygène pour des amas d'oxygène insérés dans une matrice de fer, en fonction du nombre de constituants de l'amas. L'équilibre avec l'oxyde impose le potentiel chimique d'équilibre $\mu_X^{eq}$. Il existe donc une taille d'amas critique $0 < n_{i_m} < n_{i_1}$ qui sépare les amas appartenant à la solution solide de ceux appartenant à l'oxyde. Cette courbe fait apparaître une fenêtre de potentiel chimique d'épaisseur $\delta\mu$ dont les conséquences restent à éclaircir.

En résumé, lorsqu'il y a un équilibre entre deux phases, il semble justifié de tronquer la série des LTE au niveau du minimum de probabilité d'état excité. Pour se convaincre que cette méthode n'introduit pas de biais dans l'énergie libre de la solution solide, il est intéressant de la comparer aux calcul de diagramme de phase par simulation MC dans l'ensemble semi-grand-canonique. Dans ces simulations, le nombre de sites est fixé, et le potentiel chimique est imposé, ce qui détermine une certaine probabilité d'insérer un atome dans le système. Ainsi, pour un potentiel chimique donné, le système présente une concentration moyenne de solutés. On peut alors faire varier ce potentiel chimique imposé pour permettre au système d'atteindre différents niveaux de concentration, jusqu'au moment où le potentiel chimique d'équilibre est atteint : on observe alors une discontinuité de concentration et l'intégralité du système précipite. Comme pour les LTE, ces simulations réalisées dans l'ensemble semi-grand-canonique ne permettent pas de reproduire un équilibre biphasé : le système présente soit une phase, soit l'autre. En pratique, la

précipitation ne se produit pas à la limite de solubilité mais à un potentiel chimique un peu plus élevé que $\mu_X^{eq}$ lorsqu'on va de la solution solide vers l'oxyde, et un peu plus faible que $\mu_X^{eq}$ lorsque l'on va dans le sens inverse. Ainsi, ces diagrammes concentration/potentiels chimiques présentent un cycle d'hystérésis, comme cela est représenté sur la Fig. D.39. Le véritable potentiel chimique d'équilibre se situe entre les deux potentiels chimiques pour lesquels on observe une discontinuité de concentration.

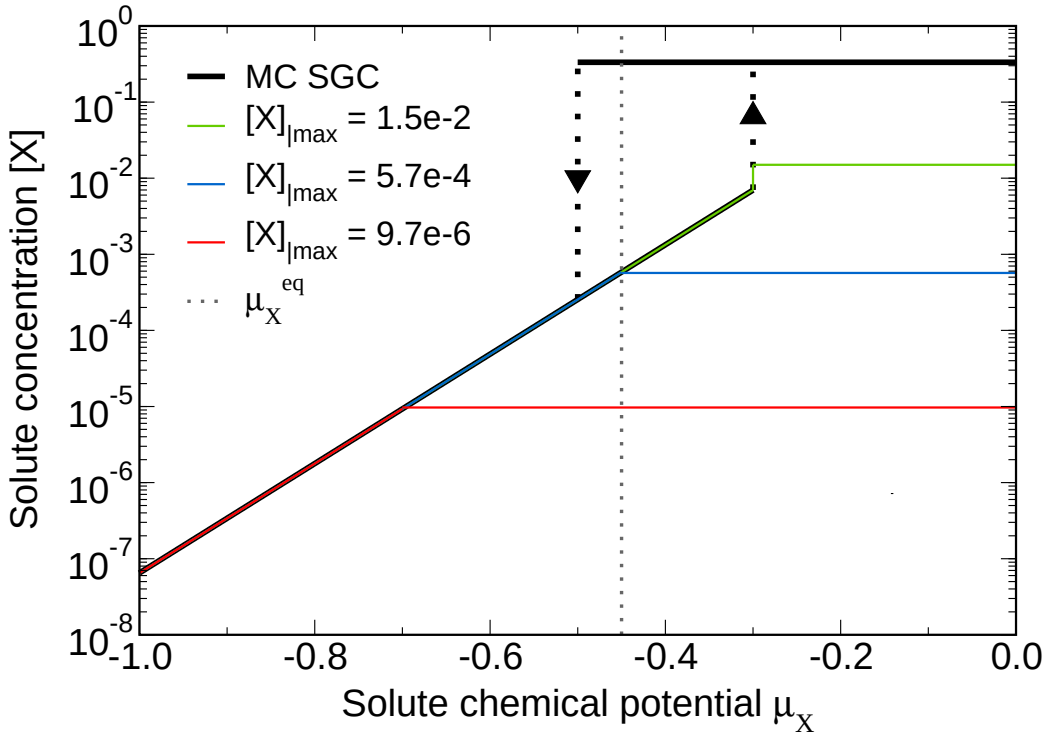



FIGURE D.39 – Schéma d'une courbe concentration/potentiel chimique obtenue lors d'une simulation MC dans l'ensemble semi-grand-canonique, et permettant de calculer les limites de solubilité du système (courbe noire). Si une contrainte de concentration maximale $[X]_{|max}$ est ajoutée à ces simulations, les courbes de couleur sont obtenues, en fonction de la valeur de $[X]_{|max}$.

Supposons maintenant que l'on réalise ces simulations avec une contrainte supplémentaire : une concentration maximale est imposée arbitrairement au système. Cela signifie que le diagramme concentration/potentiel chimique aura l'allure de l'une des courbes de couleur sur la Fig. D.39 (en fonction $[X]_{|max}$), et le système demeure toujours en solution solide. D'ailleurs, cette solution solide tend vers une solution solide aléatoire au fur et à mesure que $\mu_X$ augmente. On voit que pour des potentiels chimiques tels que $[X] < [X]_{|max}$, la description de la solution solide est exacte. Dans l'idéal, on cherche donc à imposer $[X]_{|max} = [X]_{|sol}$. Précisons qu'imposer une concentration maximale dans la simulation MC revient à imposer une taille maximale d'amas car le nombre de sites est constant dans le système. Dans l'esprit, cette procédure concorde donc avec la troncature du LTE, car les deux méthodes permettent d'empêcher la précipitation de la seconde phase.

- Si $[X]_{|max} < [X]_{|sol}$ (courbe rouge), la solution solide est mal reproduite à $\mu_X = \mu_X^{eq}$. On ne peut alors pas calculer les limites de solubilité à partir de ce type de simulations.
- Si $[X]_{|max} = [X]_{|sol}$ (courbe bleue), la solution solide est parfaitement reproduite à $\mu_X = \mu_X^{eq}$, mais

le fait d'avoir imposé $[X]_{|max}$ permet d'étudier la solution solide au potentiel chimique d'équilibre. Sans cette contrainte, le système devrait théoriquement osciller entre les deux phases en équilibre, étant donné qu'il ne peut en reproduire qu'une seule à la fois. Rappelons qu'idéalement, le cycle d'hystérésis ne devrait pas exister, et que les deux branches (montante et descendante) devraient se rejoindre en $\mu_X = \mu_X^{eq}$. La contrainte de concentration maximale permet donc d'empêcher la précipitation de la seconde phase mais sans modifier l'énergie libre de la solution solide, ce qui est exactement ce que nous cherchons à faire pour les LTE.

– Si $[X]_{|oxyde} > [X]_{|max} > [X]_{|sol}$ (courbe verte), la description de la solution solide à $\mu_X = \mu_X^{eq}$ est biaisée puisqu'elle inclut des précipités de tailles et de concentrations arbitraires et qui sont normalement associées à l'oxyde.

Imposer $[X]_{|max}$ dans la simulation MC n'est pas exactement équivalent à tronquer le LTE à partir d'une certaine taille. La troncature du LTE ne présuppose pas de la concentration du système, mais seulement des amas à inclure dans la solution solide. Ainsi, si cette population d'amas est correctement identifiée (avec le critère de minimum de concentration évoqué plus haut), la solution solide sera reproduite de manière exacte quel que soit le potentiel chimique, y compris pour des solutions solides métastables ($\mu_X > \mu_X^{eq}$). Ce parallèle entre les simulations MC dans l'ensemble semi-grand-canonique et les LTE permet tout de même de mieux comprendre, conceptuellement, les conséquences de la troncature du LTE.

## D.4 Équilibre avec un oxyde différent de celui prédit par le modèle d'interaction

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté une justification de notre choix de troncature de la série pour que le LTE ne contienne que des termes correspondants à la solution solide. Pour cela, nous avons considéré l'oxyde "naturel" de notre modèle d'interaction, c'est-à-dire la phase qui précipiterait, par exemple lors d'une simulation Monte Carlo atomique. Seulement notre modèle d'interaction est sur réseau rigide et néglige différents effets de température et effets élastiques, indispensables pour expliquer la formation des oxydes observés expérimentalement, par exemple le FeO. Ce dernier se construit à partir d'une maille tétragonale centrée (BCT) qui peut également être vue comme une maille cubique à faces centrées (FCC). Nous pourrions inclure dans nos modèles d'Ising des $n$-uplets répulsifs et/ou attractifs qui permettraient de reproduire ces effets de déformation du réseau et d'avoir ainsi la bonne énergie pour l'oxyde FeO (ce type de méthode est employé et discuté plus en détail dans le Chapitre 3). Cette procédure est difficile à mettre en œuvre de manière rigoureuse (le choix des $n$-uplets notamment est loin d'être évident). Nous souhaitons donc obtenir la limite de solubilité expérimentale (celle avec l'oxyde FeO) en le modélisant de manière effective (nous parlerons d'oxyde "artificiel" vis-à-vis du modèle). Le LTE permet de faire cela, moyennant quelques approximations que nous détaillons dans ce paragraphe.

L'idée générale est d'appliquer l'Eq. D.9 en prenant une valeur indépendante du modèle d'interaction pour $\mathcal{F}^f(O)$, correspondant à l'énergie de formation d'un atome d'oxygène dans la ferrite depuis l'oxyde "artificiel". Cette valeur peut par exemple être ajustée sur les limites de solubilité expérimentales, ou calculée en DFT à $T$ = 0 K. Ce cas pratique correspond au travail que nous avons réalisé dans la Sec. 1.4.2. Il est alors légitime et nécessaire de questionner la validité de notre critère de troncature des LTE.

La Fig. D.40 montre différentes lois capillaires qui permettent d'illustrer le propos. Pour des petites tailles, ces différentes lois donnent la même énergie car on considère que le modèle d'interaction sur réseau est correct à ces tailles là, en supposant qu'il ait été ajusté sur des calculs DFT. La stabilité finale de la phase précipitée est supposée dépendre de phénomènes collectifs qui n'interviennent qu'à partir d'une certaine taille $t*$. La première loi est identique à l'Eq. D.3. C'est celle-ci qui est utilisée pour

calculer la probabilité de chaque état excité car, en pratique, on ne connaît pas les paramètres des lois 2 et 3. Pour le calcul du potentiel chimique d'équilibre (Eq. D.10), on peut en revanche utiliser l'énergie de formation de soluté qui correspondrait à ces lois 2 et 3 (donc aux oxydes "artificiels"), c'est-à-dire $\mathcal{F}^f(O)$. Dans ce paragraphe nous cherchons simplement à comprendre ce qu'implique l'utilisation de la loi 1 (pour décrire les probabilités des états excités) avec l'énergie de formation de soluté issue des lois 2 et 3 pour décrire l'équilibre solution solide/oxyde.

Par rapport à l'Eq. D.3 (loi 1), la deuxième loi comporte un terme supplémentaire qui stabilise les amas pour $n_i > t*$. On a alors $\mu_X^{eq}(loi\,2) < \mu_X^{eq}(loi\,1)$. L'avantage est qu'on a l'assurance d'avoir un LTE convergé : le potentiel chimique d'équilibre avec l'oxyde "artificiel" est trop faible pour entraîner la précipitation de l'oxyde "naturel" du modèle d'interaction. L'inconvénient est que l'on sous-estime la stabilité de tous les amas de taille supérieure à $t*$. On risque en général de sous-estimer les limites de solubilité et il est *a priori* difficile d'évaluer si la différence est négligeable ou pas.

La troisième loi comporte elle un terme qui déstabilise les amas. On a alors $\mu_X^{eq}(loi\,3) > \mu_X^{eq}(loi\,1)$, ce qui pose problème car on est certain d'avoir un LTE qui diverge sitôt qu'on inclut dans le développement des amas de taille supérieure à celle ($n_{*3}$) où s'intersectent la courbe de la loi 1 et celle de l'énergie de formation de soluté pour la loi 3. Si $n_{i_m} < n_{*3}$, le calcul ne pose pas de difficultés puisque la série est tronquée avant d'atteindre la taille critique qui nous permet de séparer la solution solide de la nouvelle phase précipitée. Cependant, $n_{i_m}$ dépend du potentiel chimique d'équilibre (*cf.* Eq. D.8), qui lui-même dépend de $n_{i_m}$ puisqu'on l'utilise comme critère pour couper la série. Il convient donc d'adopter une procédure itérative jusqu'à converger vers les valeurs de $n_{i_m}$ et $\mu_X^{eq}$. Si on avait utilisé la loi 3 à la place de la loi 1, on aurait trouvé $n_{i_m}(loi\,3)$ comme critère de troncature de série. Ainsi, deux approximations sont réalisées en utilisant la loi 1 : la concentration des amas $i$ tels que $t* < n_i < n_{i_m}$ est surestimée, les amas tels que $n_{i_m} < n_i < n_{i_m}(loi\,3)$ ne sont pas pris en compte. En théorie, les limites de solubilité peuvent donc être soit sous-estimées, soit sur-estimées. Ces différences sont négligeables si pour des tailles inférieures à $t*$ on a déjà observé que l'ajout de termes dans la fonction de partition ne modifiait ni le potentiel chimique d'équilibre, ni la concentration.

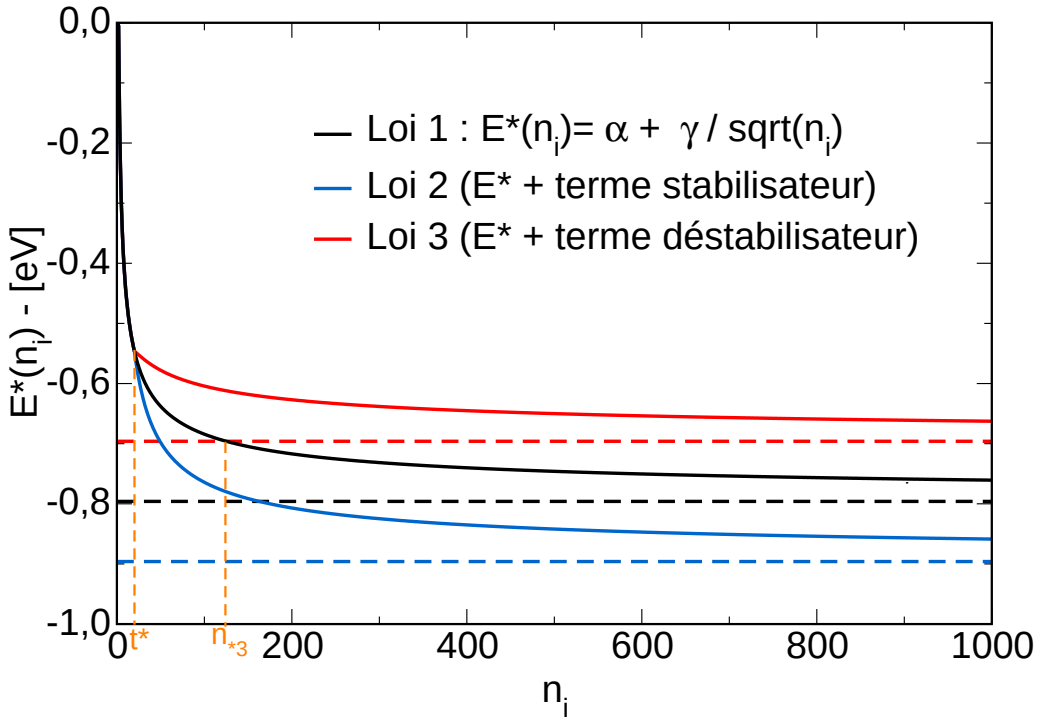



FIGURE D.40 – La même loi capillaire que précédemment (Eq. D.3), mais à laquelle on rajoute soit un terme stabilisateur, soit un terme déstabilisateur. Les lignes pointillées horizontales donnent la limite pour un précipité de taille infinie, et sont proches des potentiels chimiques d'équilibre qui correspondent à ces lois.

## D.5 Notre cas d'étude : système Fe-$V$-O

L'extension de notre étude à un précipité de deux composants (O et $V$) est presque directe. La taille d'un amas dépend maintenant de 2 indices (nombre de lacunes et nombre d'atomes d'oxygène dans l'amas). Le minimum de concentration (taille $n_{i_m}$ dans les paragraphes précédent) devient donc un vecteur ligne et non un scalaire [12]. Il est difficile de savoir si l'énergie de liaison des germes d'oxydes $V_n\mathrm{O}_m$ issue de notre modèle d'interaction (*cf.* § 1.3.1 ou Barouh et al. [20]), est sous-estimée ou sur-estimée. La structure même du précipité "naturel" du modèle n'est pas facile à déterminer (problèmes de piégeage thermodynamique lors des simulations Monte Carlo). Les calculs DFT nous disent cependant que l'énergie de formation de l'oxygène dans le Fe-$\alpha$ par rapport au FeO serait de l'ordre de $\mathcal{F}^f(\mathrm{O}) \sim 1.28$ eV ce qui est inférieur, en valeur absolue, à l'énergie de liaison par atome d'oxygène que nous obtenons pour des amas de taille $(n_V + n_\mathrm{O}) > 25$ (*cf.* Fig. D.41). Il semblerait donc que notre modèle stabilise trop les précipités $V_n\mathrm{O}_m$ à partir d'une certaine taille, *a priori* supérieure à $(n_V + n_\mathrm{O}) = 8$, puisque notre modèle reproduit correctement les calculs DFT jusqu'à cette taille là. Lorsque nous effectuons la recherche de

12. Dans la théorie classique de la germination étendue aux alliages multi-composants, on montre que le rayon critique est un amas unique, et non un ensemble d'amas. Ceci peut s'interpréter avec des arguments cinétiques, en considérant qu'il existe un chemin cinétique de germination privilégié d'un point de vue énergétique. L'intersection entre ce chemin et le vecteur ligne (dans le cas d'amas à deux composants) correspondant aux maximums d'énergie libre de formation d'amas donne bien un unique amas critique, avec une stœchiométrie particulière [158]. Dans notre étude, nous ne considérons que des arguments thermodynamiques et nous définissons donc un ensemble de rayons critiques.

la taille d'amas correspondant à un maximum d'énergie libre d'amas, nous trouvons $(n_V + n_{\mathrm{O}})_{im} = 9$. En incluant dans le LTE seulement les amas jusqu'à cette taille nous devrions obtenir une limite de solubilité correcte puisque notre modèle a été vérifié jusqu'à des tailles similaires. Si la taille critique $n_{i_m}$ avait été plus grande, il aurait été difficile d'avoir une conclusion claire, puisque nous n'aurions pas de moyen d'évaluer l'erreur que nous commettrions sur l'énergie de liaison des amas de taille supérieure à $(n_V + n_{\mathrm{O}}) = 8$. Le seul moyen de justifier nos calculs aurait été de vérifier que les concentrations d'amas devenaient déjà négligeables pour des amas de taille inférieure ou proche de $(n_V + n_{\mathrm{O}}) = 8$.

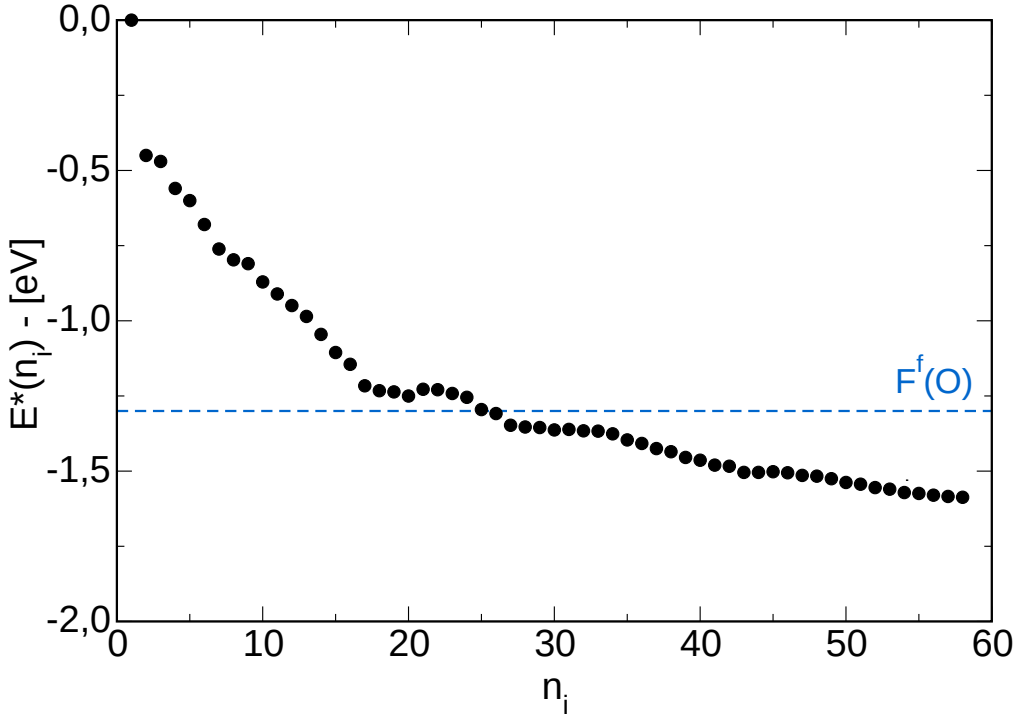



FIGURE D.41 – Énergie de liaison par atome d'oxygène (une valeur négative correspond à de l'attraction) en fonction du nombre d'O dans l'amas. Le nombre de V dans l'amas est celui qui maximise, pour un nombre d'O donné, l'énergie de liaison par atome d'oxygène. La ligne pointillée montre $\mathcal{F}^f(\mathrm{O})$ par rapport à l'oxyde FeO (valeur DFT), qui est proche du potentiel chimique d'équilibre solution solide / FeO.

Dans le cas que nous traitons, notre approche avec un oxyde "artificiel" est, au niveau du résultat numérique final, équivalente à celle d'ajouter des $n$-uplets permettant d'ajuster le modèle d'interaction pour obtenir un précipité "naturel" du modèle en accord avec les données expérimentales. Soulignons l'importance de la valeur $\mathcal{F}^f(\mathrm{O})$ : une modification de cette quantité pourrait remettre en cause la validité de nos approximations, et donc nos conclusions.

En pratique, nous avons appliqué la méthode suivante : le LTE est réalisé en incluant autant de termes que possible. On trace alors en fonction de la somme $(n_O + n_V)$ l'énergie libre des différents amas et on détermine la courbe qui passe par les minimums d'énergie libre (pour une somme $n_O + n_V$ donnée). Le maximum de cette courbe nous donne la somme $(n_O + n_V)$ à ne pas dépasser pour l'itération suivante du calcul. La répartition entre $n_O$ et $n_V$ est déduite d'une série d'essais et erreurs avec différentes approximations de la fonction de partition. A noter que cette taille limite d'amas est fonction de la température

et des concentrations de chaque espèce, si bien que cette méthode est appliquée de manière systématique à chaque LTE que nous effectuons.

La Fig. D.42 donne une idée de l'application de cette démarche : en rouge, le développement de la fonction de partition a été tronquée trop tôt : des niveaux d'excitation appartenant à la solution solide ont été omis. L'impact sur les résultats finaux dépend des conditions (température et concentrations principalement) dans lesquelles on se place. En gris, nous avons inclus trop d'amas dans le LTE. Étant donné que l'amas de taille 12 a une énergie libre inférieure à celui de taille 11, nous ne pouvons justifier que les amas suivants seront négligeables. Ainsi, d'après nos critères, les amas de taille 12 appartiennent à la phase oxyde, et pas à la solution solide. En vert, les niveaux d'excitation qui seront finalement inclus dans le LTE pour ce calcul. Ils couvrent l'espace des tailles allant de 0 jusqu'à la taille critique (ici 9). Dans le cas "4-11" (symboles gris), notons que les concentrations des petits amas sont sous-estimées (énergies libres d'amas sur-estimées) par rapport au cas "3-5". Ceci est dû à la prise en compte de germes d'oxyde dans la solution solide, et cet effet est d'autant plus marquant que le rayon de coupure est élevé.

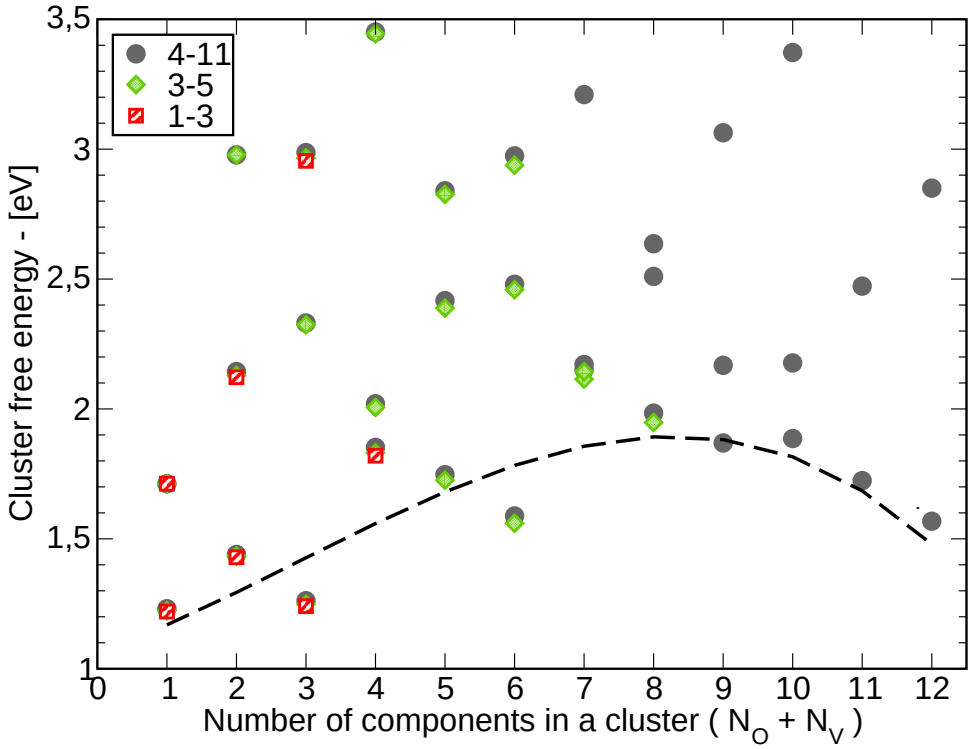



FIGURE D.42 – Énergie libre des amas oxygènes-lacunes en fonction de la somme (nombre de lacunes $n_V$ + nombre d'atomes d'oxygène $n_O$) dans l'amas. Les deux chiffres de la légende indiquent le nombre maximum de lacunes pris en compte par amas ($1^{er}$ chiffre) et le nombre maximum d'atomes d'oxygène pris en compte par amas ($2^{eme}$ chiffre).

Dans ce cas, notre approche est validée par le fait que le rayon critique (taille d'amas qui sépare la solution solide de l'oxyde) est quasiment égal au plus gros amas calculé en DFT, ce qui nous permet de nous assurer que son énergie est correcte.

# E Magnétisation réduite du fer en champ moyen de point

Dans cette annexe, nous présentons un calcul en champ moyen de point de la magnétisation réduite $M(T)$ d'un métal ferromagnétique ($J < 0$). L'équation de l'évolution en température de la magnétisation réduite a été obtenue par Ruch *et al.* [256], mais le détail des calculs n'est pas donné dans cette référence, d'où cette annexe. La magnétisation réduite est une quantité nécessaire pour le calcul de l'énergie libre de formation de lacunes dans le métal pur $\mathcal{F}^f(V)_{|Fe}$, *cf.* Eq. 1.38. La magnétisation réduite $M$ du système est définie par :

$$M = \frac{N_p - N_m}{N_s}, \tag{E.1}$$

où $N_p$ ($N_m$) est le nombre total de spins positifs (négatifs), et $N_s$ est le nombre de sites du système, $N_s = N_p + N_m$. On peut alors exprimer les concentrations de spins positifs ($N_p/N_s = (1+M)/2$) et négatifs ($N_m/N_s = (1-M)/2$) en fonction de la magnétisation réduite. L'énergie interne $U$ du système s'écrit quant à elle :

$$U = N_s\left(E[\mathrm{Fe}] + E^{coh}(\mathrm{Fe})\right) + J\left(N_{pp} + N_{mm} - N_{pm}\right), \tag{E.2}$$

où $E[\mathrm{Fe}]$ est l'énergie d'un atome de fer isolé dans le vide, $E^{coh}(\mathrm{Fe})$ est l'énergie de cohésion chimique entre les atomes de fer. $J$ est l'énergie de couplage entre deux spins plus proches voisins. $N_{pp}$, $N_{mm}$ et $N_{pm}$ représentent respectivement le nombre de paires plus proches voisines de spins parallèles et positifs, le nombre de paires plus proches voisines de spins parallèles et négatifs, le nombre de paires plus proches voisines de spins antiparallèles. Dans l'approximation de champ moyen de point pour un système homogène, la probabilité d'avoir un spin positif sur un site donné est égale à la concentration nominale de spins positifs dans le système. En notant $z_1$ le nombre de plus proches voisins de chaque atome, on peut donc calculer les quantités $N_{pp}$, $N_{mm}$ et $N_{pm}$.

$$\begin{aligned}
N_{pp} &= N_p \frac{z_1}{2}\frac{N_p}{N_s} &&= N_s \frac{z_1}{2}\left(\frac{1+M}{2}\right)^2 \\
N_{mm} &= N_m \frac{z_1}{2}\frac{N_m}{N_s} &&= N_s \frac{z_1}{2}\left(\frac{1-M}{2}\right)^2 \\
N_{pm} &= N_p z_1 \frac{N_m}{N_s} &&= N_s z_1 \frac{(1+M)(1-M)}{4}
\end{aligned} \tag{E.3}$$

Grâce à ces définitions, il est possible de réécrire l'énergie interne du système (Eq. E.2) en fonction de la magnétisation réduite $M$ :

$$U = N_s\left(E[\mathrm{Fe}] + E^{coh}(\mathrm{Fe})\right) + \frac{N_s z_1 J M^2}{2}. \tag{E.4}$$

Pour obtenir l'énergie libre par site du système ($\mathcal{F}_s$), il faut ajouter à cette énergie interne l'entropie configurationnelle des spins (nous négligerons les autres sources d'entropie) :

$$\mathcal{F}_s = E[\mathrm{Fe}] + E^{coh}(\mathrm{Fe}) + \frac{z_1 J M^2}{2} - k_B T \frac{\ln(\Omega)}{N_s}. \tag{E.5}$$

$\Omega$ est le nombre d'états microscopiques accessibles au système :

$$\Omega = \begin{pmatrix} N_s \\ N_p \end{pmatrix} = \frac{N_s!}{N_p!\,(N_s - N_p)!} = \frac{N_s!}{N_p! N_m!}. \tag{E.6}$$

En considérant que le système est grand, on peut utiliser la formule de Stirling pour approximer le logarithme des factoriels :

$$\begin{aligned} \ln(\Omega) &= \ln(N_s!) - \ln(N_p!) - \ln(N_m!) \\ &= N_s \ln(N_s) - N_s - N_p \ln(N_p) + N_p - N_m \ln(N_m) + N_m \\ &= N_p \ln\left(\frac{N_s}{N_p}\right) + N_m \ln\left(\frac{N_s}{N_m}\right). \end{aligned} \tag{E.7}$$

En injectant cette expression dans l'Eq. E.5 et en utilisant l'expression des concentrations de spins en fonction de la magnétisation, on obtient l'expression suivante pour l'énergie libre du système :

$$\mathcal{F}_s = E\,[\mathrm{Fe}] + E^{coh}\,(\mathrm{Fe}) + \frac{z_1 J M^2}{2} + k_B T \left(\frac{1+M}{2} \ln\left(\frac{1+M}{2}\right) + \frac{1-M}{2} \ln\left(\frac{1-M}{2}\right)\right). \tag{E.8}$$

La magnétisation réduite du système est celle pour laquelle le système présente un minimum d'énergie libre :

$$\frac{\partial \mathcal{F}_s}{\partial M} = 0. \tag{E.9}$$

Cette condition permet d'obtenir une équation pour $M$, que l'on transforme pour obtenir une forme plus compacte :

$$0 = z_1 J M + \frac{k_B T}{2} \ln\left(\frac{1+M}{1-M}\right), \tag{E.10}$$

$$\frac{1+M}{1-M} = \exp\left(-\frac{2 z_1 J M}{k_B T}\right), \tag{E.11}$$

$$\begin{aligned} M &= \frac{\exp\left(-\frac{2 z_1 J M}{k_B T}\right) - 1}{1 + \exp\left(-\frac{2 z_1 J M}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{z_1 J M}{k_B T}\right)\left(\exp\left(-\frac{z_1 J M}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{z_1 J M}{k_B T}\right)\right)}{\exp\left(-\frac{z_1 J M}{k_B T}\right)\left(\exp\left(\frac{z_1 J M}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{z_1 J M}{k_B T}\right)\right)} \\ &= \tanh\left(-\frac{z_1 J M}{k_B T}\right). \end{aligned} \tag{E.12}$$

La magnétisation réduite obéit donc à l'équation suivante :

$$M = \tanh\left(-M \frac{T_c}{T}\right), \tag{E.13}$$

où la température de Curie de la transition ferromagnétique → paramagnétique s'écrit : $T_c = z_1 J/k_B$.

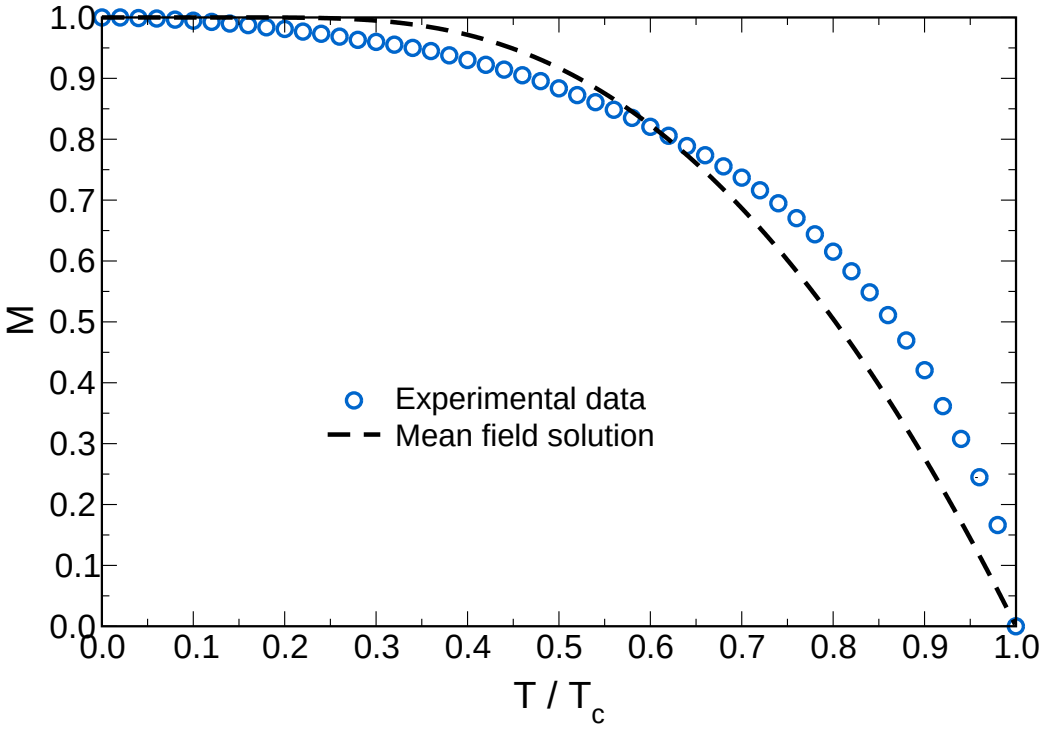



FIGURE E.43 – Magnétisation réduite du fer en fonction de la température, normalisée par la température de Curie ($T_c = 1043$ K). Les données expérimentales sont issues de la Réf. [57], et la courbe en champ moyen de point est obtenue en résolvant numériquement l'Eq. E.13.

# F Résolution du LTE en solution solide multi-composants

L'objectif de cette annexe est de détailler la résolution de l'Eq. 1.46, reportée ci-dessous :

$$\begin{aligned}
[\mathrm{C}] &= \phi_{\mathrm{C}} X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{CC}} X_{\mathrm{C}}^2 + \phi_{\mathrm{CN}} X_{\mathrm{C}} X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{CO}} X_{\mathrm{C}} X_{\mathrm{O}} \\
[\mathrm{N}] &= \phi_{\mathrm{N}} X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{NN}} X_{\mathrm{N}}^2 + \phi_{\mathrm{NC}} X_{\mathrm{N}} X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{NO}} X_{\mathrm{N}} X_{\mathrm{O}} \\
[\mathrm{O}] &= \phi_{\mathrm{O}} X_{\mathrm{O}} + \phi_{\mathrm{OO}} X_{\mathrm{O}}^2 + \phi_{\mathrm{OC}} X_{\mathrm{O}} X_{\mathrm{C}} + \phi_{\mathrm{ON}} X_{\mathrm{O}} X_{\mathrm{N}}.
\end{aligned} \tag{F.1}$$

Les quantités $[i]$ sont les concentrations nominales de solutés $i$ (C, N ou O) et $[V]$ est la concentration totale de lacunes dans la solution solide. Les inconnues de ce système sont les quantités $X_i$, reliées aux potentiels chimiques des solutés $i$ :

$$X_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{k_B T}\right). \tag{F.2}$$

Enfin, les quantités $\phi_i$, $\phi_{ii}$ et $\phi_{ij}$ sont connues car reliées aux paramètres énergétiques des amas, ainsi qu'au potentiel chimique des lacunes $\mu_{V\mathrm{Fe}}$. Nous posons également $\Psi = \exp\left(\mu_{V\mathrm{Fe}}/k_B T\right)$. Le potentiel chimique des lacunes est fixé à sa valeur d'équilibre, comme cela a été expliqué dans le § 1.4.2.2 :

$$\begin{aligned}
\phi_i &= 3 + \Psi \sum_{\lambda} g_{Vi|\lambda} \exp\left(E^{bt}\left(Vi_{|\lambda}\right)/k_B T\right), \\
\phi_{ii} &= \sum_{\lambda} g_{ii_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(ii_{|\lambda}\right)/k_B T\right) + \Psi \sum_{\lambda} g_{Vii_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(Vii_{|\lambda}\right)/k_B T\right), \\
\phi_{ij} &= \sum_{\lambda} g_{ij_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(ij_{|\lambda}\right)/k_B T\right) + \Psi \sum_{\lambda} g_{Vij_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(Vij_{|\lambda}\right)/k_B T\right).
\end{aligned} \tag{F.3}$$

$E^{bt}\left(\alpha_{|\lambda}\right)$ est l'énergie de liaison totale de l'amas $\alpha$ qui se trouve dans sa configuration $\lambda$, et $g_{\alpha_{|\lambda}}$ est la multiplicité géométrique associée à cette configuration. À l'équilibre thermique, la concentration totale de lacunes dans le système s'exprime en fonction des inconnues $X_i$ et des paramètres $b_i$, $b_{ii}$ et $b_{ij}$ :

$$[V] = \exp\left(\frac{\mu_{V\mathrm{Fe}}}{k_B T}\right)\left[1 + \sum_{i=\mathrm{C,N,O}}\left(b_i X_i + b_{ii} X_i^2 + \sum_{j \neq i} b_{ij} X_i X_j\right)\right], \tag{F.4}$$

avec :

$$\begin{aligned}
b_i &= \sum_{\lambda} g_{Vi|\lambda} \exp\left(E^{bt}\left(Vi_{|\lambda}\right)/k_B T\right), \\
b_{ii} &= \sum_{\lambda} g_{Vii_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(Vii_{|\lambda}\right)/k_B T\right), \\
b_{ij} &= \sum_{\lambda} g_{Vij_{|\lambda}} \exp\left(E^{bt}\left(Vij_{|\lambda}\right)/k_B T\right).
\end{aligned} \tag{F.5}$$

L'Eq. F.4 permet d'obtenir l'énergie de formation effective de lacunes dans un système contenant trois impuretés simultanément. L'objectif de cette annexe est donc de résoudre un système de trois équations

polynomiales couplées. Pour cela nous commençons par utiliser deux équations du système F.1 pour éliminer une des inconnues (*e.g.* $X_{\mathrm{O}}$), ce qui permet d'exprimer une autre inconnue en fonction de la troisième (*e.g.* $X_{\mathrm{C}}$ en fonction de $X_{\mathrm{N}}$) :

$$\begin{aligned} X_{\mathrm{O}} &= \frac{1}{\phi_{\mathrm{CO}}}\left(\frac{[\mathrm{C}]}{X_{\mathrm{C}}} - \phi_{\mathrm{C}} - \phi_{\mathrm{CC}}X_{\mathrm{C}} - \phi_{\mathrm{CN}}X_{\mathrm{N}}\right), \\ X_{\mathrm{O}} &= \frac{1}{\phi_{\mathrm{NO}}}\left(\frac{[\mathrm{N}]}{X_{\mathrm{N}}} - \phi_{\mathrm{N}} - \phi_{\mathrm{NN}}X_{\mathrm{N}} - \phi_{\mathrm{NC}}X_{\mathrm{C}}\right). \end{aligned} \tag{F.6}$$

En soustrayant ces deux lignes, on obtient une équation du second ordre qui permet effectivement d'exprimer $X_{\mathrm{C}}$ en fonction de $X_{\mathrm{N}}$ :

$$\begin{aligned} 0 &= [\mathrm{C}] \\ &+ X_{\mathrm{C}}\left(\phi_{\mathrm{N}} - \phi_{\mathrm{C}} + (\phi_{\mathrm{NN}} - \phi_{\mathrm{CN}})\,X_{\mathrm{N}} - \frac{[\mathrm{N}]\,\phi_{\mathrm{CO}}}{X_{\mathrm{N}}\phi_{\mathrm{NO}}}\right) \\ &+ X_{\mathrm{C}}^2\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}}), \end{aligned} \tag{F.7}$$

soit :

$$X_{\mathrm{C}} = \frac{-\gamma_{\mathrm{C}} \pm \sqrt{\gamma_{\mathrm{C}}^2 - 4\,[\mathrm{C}]\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})}}{2\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})}, \tag{F.8}$$

avec $\gamma_{\mathrm{C}} = \phi_{\mathrm{N}} - \phi_{\mathrm{C}} + (\phi_{\mathrm{NN}} - \phi_{\mathrm{CN}})\,X_{\mathrm{N}} - [\mathrm{N}]\,\phi_{\mathrm{CO}}/\,(X_{\mathrm{N}}\phi_{\mathrm{NO}})$.

On adopte ensuite exactement le même raisonnement pour éliminer $X_{\mathrm{C}}$ et exprimer $X_{\mathrm{O}}$ en fonction de $X_{\mathrm{N}}$ :

$$X_{\mathrm{O}} = \frac{-\gamma_{\mathrm{O}} \pm \sqrt{\gamma_{\mathrm{O}}^2 - 4\,[\mathrm{O}]\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})}}{2\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})}, \tag{F.9}$$

avec $\gamma_{\mathrm{O}} = \phi_{\mathrm{N}} - \phi_{\mathrm{O}} + (\phi_{\mathrm{NN}} - \phi_{\mathrm{ON}})\,X_{\mathrm{N}} - [\mathrm{N}]\,\phi_{\mathrm{OC}}/\,(X_{\mathrm{N}}\phi_{\mathrm{NC}})$. On peut alors substituer $X_{\mathrm{C}}$ et $X_{\mathrm{O}}$ dans la deuxième équation du système F.1, pour obtenir une nouvelle équation dont la seule inconnue est $X_{\mathrm{N}}$ :

$$\begin{aligned} [\mathrm{N}] &= \phi_{\mathrm{N}}X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{NN}}X_{\mathrm{N}}^2 \\ &+ X_{\mathrm{N}}\phi_{\mathrm{NC}}\phi_{\mathrm{NO}}\left(\frac{-\gamma_{\mathrm{C}} \pm \sqrt{\gamma_{\mathrm{C}}^2 - 4\,[\mathrm{C}]\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})}}{2\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})\,\phi_{\mathrm{NO}}} + \frac{-\gamma_{\mathrm{O}} \pm \sqrt{\gamma_{\mathrm{O}}^2 - 4\,[\mathrm{O}]\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})}}{2\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})\,\phi_{\mathrm{NC}}}\right). \end{aligned} \tag{F.10}$$

Cette équation reste difficile à résoudre, et nécessite donc quelques manipulations. Dans ce but, l'Eq. F.10 est réécrite de la façon suivante :

$$Q \pm B_{\mathrm{C}}\sqrt{A_{\mathrm{C}}} = \pm B_{\mathrm{O}}\sqrt{A_{\mathrm{O}}}. \tag{F.11}$$

L'Eq. F.11 subit alors une série d'opérations visant à éliminer les racines carrées et à se ramener à une équation polynomiale en $X_{\mathrm{N}}$ :

$$\begin{aligned}
\left(Q \pm B_{\mathrm{C}}\sqrt{A_{\mathrm{C}}}\right)^2 &= B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}} \\
Q^2 \pm 2QB_{\mathrm{C}}\sqrt{A_{\mathrm{C}}} + B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}} &= B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}} \\
Q^2 + B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}} - B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}} &= \pm 2QB_{\mathrm{C}}\sqrt{A_{\mathrm{C}}} \\
\left(Q^2 + B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}} - B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}}\right)^2 &= 4Q^2 B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}}
\end{aligned}$$

En développant la dernière ligne, on obtient :

$$\begin{aligned}
0 = {} & Q^4 + \left(B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}}\right)^2 + \left(B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}}\right)^2 \\
& - 2\left(B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}}\right)\left(B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}}\right) - 2Q^2\left[B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}} + B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}}\right].
\end{aligned} \tag{F.12}$$

Par identification entre les Eqs. F.10 et F.11 :

$$Q = \phi_{\mathrm{N}} X_{\mathrm{N}} + \phi_{\mathrm{NN}} X_{\mathrm{N}}^2 - [\mathrm{N}] - \frac{1}{2}\left(\frac{\phi_{\mathrm{NC}}\gamma_{\mathrm{C}} X_{\mathrm{N}}}{(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})} + \frac{\phi_{\mathrm{NO}}\gamma_{\mathrm{O}} X_{\mathrm{N}}}{(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})}\right), \tag{F.13}$$

$$B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}} = \frac{\phi_{\mathrm{NC}}^2 X_{\mathrm{N}}^2 \gamma_{\mathrm{C}}^2 - 4\,[\mathrm{C}]\,\phi_{\mathrm{NC}}^2\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})\,X_{\mathrm{N}}^2}{4\,(\phi_{\mathrm{NC}} - \phi_{\mathrm{CC}})^2}, \tag{F.14}$$

$$B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}} = \frac{\phi_{\mathrm{NO}}^2 X_{\mathrm{N}}^2 \gamma_{\mathrm{O}}^2 - 4\,[\mathrm{O}]\,\phi_{\mathrm{NO}}^2\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})\,X_{\mathrm{N}}^2}{4\,(\phi_{\mathrm{NO}} - \phi_{\mathrm{OO}})^2}. \tag{F.15}$$

Pour se convaincre que l'Eq. F.12 est bien une équation polynomiale, il faut remarquer que :

$$X_{\mathrm{N}}\gamma_i = (\phi_{\mathrm{N}} - \phi_i)\,X_{\mathrm{N}} + (\phi_{\mathrm{NN}} - \phi_{i\mathrm{N}})\,X_{\mathrm{N}}^2 - [\mathrm{N}]\,\frac{\phi_{ij}}{\phi_{\mathrm{N}j}}, \tag{F.16}$$

avec $(i,j) = (\mathrm{C},\mathrm{O})$ ou $(i,j) = (\mathrm{O},\mathrm{C})$. Les quantités $B_{\mathrm{C}}^2 A_{\mathrm{C}}$ et $B_{\mathrm{O}}^2 A_{\mathrm{O}}$ s'écrivent donc comme des polynômes d'ordre 4 en $X_{\mathrm{N}}$, tandis que $Q$ est un polynôme d'ordre 2 en $X_{\mathrm{N}}$. Ainsi, l'Eq. F.12 qui permet de trouver la valeur de $X_{\mathrm{N}}$ est une équation polynomiale d'ordre 8 en $X_{\mathrm{N}}$, équation qui a été résolue numériquement grâce au logiciel de calcul formel MATLAB. Les deux autres inconnues, $X_{\mathrm{C}}$ et $X_{\mathrm{O}}$ sont ensuite déduites des Eqs. F.8 et F.9.

# G Exemple de fichier d'entrée pour le code de calcul automatisé des coefficients de transport d'amas

Dans cette annexe, nous détaillons certains aspects du fichier d'entrée du code (MATLAB) de calcul formel des coefficients de transport d'amas développé au cours de cette thèse (*cf.* Sec. 2.3.3). Pour faciliter la lecture, les extraits du fichier d'entrée sont encadrés, et les données entrées par l'utilisateur sont écrites en bleu.

```
### Input file for cluster transport coefficients
###————————————————————————————————————————————-
### Directory where results will be written
AmasV2C
###————————————————————————————————————————————-
### Calculation type (DILUTE or CONCENTRATED)
CONCENTRATED
### Cristal symmetry (just a reminder)
BCC
```

L'utilisateur commence par préciser un chemin où tous les fichiers et résultats du calcul seront stockés (*e.g.* "AmasV2C"). Il faut ensuite dire si le système étudié est "dilué" ou "concentré". Seules les équations cinétiques de second moment ont été implémentées dans le code, avec un Hamiltonien effectif de paires. D'après le Tableau 2.3, les matrices $T$ et $M$ s'obtiennent respectivement en effectuant des moyennes thermodynamiques à 4 points et 3 points. L'équation cinétique de second moment est rappelée ci-dessous :

$$
\begin{aligned}
k_B T \frac{d\left\langle n_i^V n_j^X \right\rangle}{dt} = & \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left(\delta\mu_s^V - \delta\mu_i^V\right) \right\rangle^{(0)} \\
& + \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left(\delta\mu_s^X - \delta\mu_j^X\right) \right\rangle^{(0)} \\
& - \sum_{s\epsilon\theta_i^V} \left\langle n_j^X n_s^V n_i^A \omega_{si}^{VA} \left[ \nu_{\sigma(s,j)}^{VX} - \nu_{\sigma(i,j)}^{VX} + \sum_{k\neq s\neq i\neq j} \sum_{\gamma} n_k^{\gamma} \left( \nu_{\sigma(s,k)}^{V\gamma} - \nu_{\sigma(i,k)}^{V\gamma} \right) \right] \right\rangle^{(0)} \\
& - \sum_{s\epsilon\theta_j^X} \left\langle n_i^V n_s^X n_j^v \omega_{sj}^{Xv} \left[ \nu_{\sigma(s,i)}^{XV} - \nu_{\sigma(j,i)}^{XV} + \sum_{k\neq s\neq i\neq j} \sum_{\gamma} n_k^{\gamma} \left( \nu_{\sigma(s,k)}^{X\gamma} - \nu_{\sigma(j,k)}^{X\gamma} \right) \right] \right\rangle^{(0)} .
\end{aligned}
\tag{G.1}
$$

Les deux premiers termes du membre de droite permettent de calculer la matrice $M$ et font bien intervenir 3 sites : les sites de départ ($i$, resp. $j$) et d'arrivée ($s$) de l'espèce qui saute ($V$, resp. $X$), le site occupé par l'autre espèce intervenant dans l'équation cinétique de second moment ($j$, resp. $i$). Les deux derniers termes du membre de gauche permettent de calculer la matrice $T$ et font intervenir, en plus des trois sites cités plus haut, un quatrième site ($k$) occupé par une espèce $\gamma$, pour laquelle les interactions

effectives avec les espèces mobiles ($V$ et $X$) sont non-nulles. Ainsi, si le système ne possède que deux constituants (*e.g.* $V$ et $X$) en dehors de la matrice, tous les sites $k$ (avec les restrictions imposées sur la somme) sont occupés par des atomes de matrice, qui n'ont pas d'interaction effective, ni avec $V$ ni avec $X$. Ainsi l'Eq. G.1 ne fait intervenir que des moyennes thermodynamiques à trois points, et est rapide à calculer puisque les espèces qui occupent chacun des trois sites $i$, $j$ et $s$ sont fixées. On sera alors dans le cas dilué. Si par contre on ajoute un autre constituant au système (*e.g.* une lacune et deux solutés dans le système), alors ce second soluté n'est pas fixé et peut occuper n'importe quel site $k$ du système. Pour faire la moyenne thermodynamique à 4 points, il faut donc considérer chaque position possible du second soluté dans le système, ce qui augmente nettement le temps de calcul. C'est dans ce cas que le système est considéré comme concentré.

```
### Cristal axes (with respect to the lattice parameter)
1 1 1
### Limit range for thermodynamic interactions (square dist.)
2.25
### Limit range for kinetic interactions (square dist.)
6
### Limit range for jump frequency characterization (square dist.)
2.25
### Chemical potential gradient direction (along x,y,z directions)
1 0 0
```

Le code repose sur un repère cartésien orthonormé $(x, y, z)$. À chaque valeur entière de chacune de ces trois composantes correspond donc un site cristallin qui peut potentiellement être occupé par un atome. Par la suite, on précisera une cellule comprenant un certain nombre de sous-réseaux. Dans "Cristal axes", il faut préciser les dimensions de cette cellule, par rapport à un paramètre de maille de référence ($a$) qu'il n'est pas nécessaire d'expliciter. Ces trois chiffres permettront par exemple de traiter un réseau avec une maille tétragonale (dans ce cas, un des chiffres sera différent des deux autres).

Les trois grandeurs suivantes précisent la portée des interactions thermodynamiques $(d_{th})$, des interactions effectives (cinétiques, $(d_{cin})$), et des interactions de col qui permettent de reconnaître les fréquences de saut $\left(d_{freq}\right)$. Ces trois nombres sont des distances au carré dont l'unité est $a^2$. En pratique, les inégalités suivantes doivent être respectées :

$$d_{th} \leq d_{freq} \leq d_{cin}. \tag{G.2}$$

Ensuite, on précise la direction selon laquelle on effectue le calcul des coefficients de transports ("chemical potential gradient direction"). Si le matériau est isotrope, on peut prendre n'importe quel axe de calcul, et les résultats obtenus demeurent inchangés. En pratique, plus l'axe de calcul est compliqué, plus il y aura de classes d'interactions cinétiques différentes, et plus le calcul des coefficients de transport sera long. Par axe de calcul compliqué, nous désignons une direction selon laquelle le cristal présente peu de symétries. Les directions de bas indices cristallographiques seront donc généralement celles à privilégier pour faciliter le calcul des coefficients de transport dans les systèmes isotropes.

```
### Number of sublattices (occupied, total)
8 8
### Number of sublattices along x,y,z directions
2 2 2
###————————————————————————————————————————-
### Sublattices coordinates (sublattice 1 is in [0 0 0], all coordinates >=0)
1 +0 +0 +0
2 +1 +1 +1
3 +1 +0 +0
4 +0 +1 +0
5 +0 +0 +1
6 +1 +1 +0
7 +1 +0 +1
8 +0 +1 +1
```

Comme cela a été évoqué un peu plus haut, il faut ensuite préciser la géométrie du réseau, et cela se fait en définissant un certain nombre de sous-réseaux qui forment une cellule unitaire dont les dimensions sont données par le paramètre “cristal axes”. Il faut tout d’abord indiquer le nombre total de sous-réseaux cristallins, ainsi que le nombre de ces sous-réseaux qui seront potentiellement occupés par des espèces autres que les atomes de la matrice. Ensuite, il faut expliquer la répartition de ces sous-réseaux selon chacun des trois axes $x$, $y$ et $z$. Dans l’exemple ci-dessus, qui correspond à un réseau BCC, il y a deux sous-réseaux selon chacune des directions, soit $n_x = 2$, $n_y = 2$ et $n_z = 2$. La multiplication de ces trois nombres doit bien évidemment être égale au nombre total de sous-réseaux, car on construit une cellule de géométrie cubique. Enfin, on attribue un numéro à chaque sous-réseau et des coordonnées $(x, y, z)$. Ces coordonnées sont des entiers qui vérifient les inégalités suivantes :

$$0 \leq x < n_x \quad ; \quad 0 \leq y < n_y \quad ; \quad 0 \leq z < n_z. \tag{G.3}$$

La Fig. G.44 montre la formation du réseau à partir de la cellule unitaire (en rouge), et les coordonnées de chaque sous-réseaux. On voit alors apparaître en jaune, les sites substitutionnels du réseau BCC (sous-réseaux 1 et 2). Les autres nœuds correspondent aux sites interstitiels octaédriques, occupés par les solutés interstitiels.

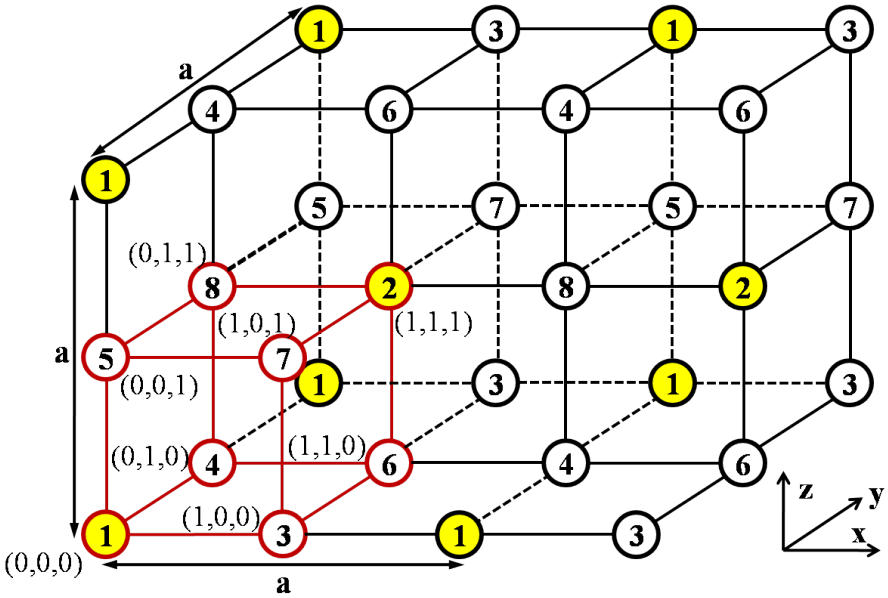



FIGURE G.44 – Construction du réseau BCC (sites substitutionnels et interstitiels octaédriques) à partir de la définition de 8 sous-réseaux.

Cette définition des différents sites du système est très pratique pour la partie technique d'écriture du code, mais pas nécessairement intuitive. Ainsi, nous donnons ci-dessous deux autres exemples de coordonnées de sous-réseaux, correspondant respectivement à une matrice cubique face centrée (FCC) et hexagonale compact (HCP).

Pour le réseau FCC, nous avons indiqué qu'il n'y avait que 4 sous-réseaux occupés car, dans cet exemple, nous considérons qu'il n'y a pas de solutés interstitiels. Ainsi, seuls les 4 premiers sous-réseaux, qui contiennent tous les sites substitutionnels seront occupés, tandis que les 4 derniers sous-réseaux sont seulement ajoutés pour des raisons pratiques liées à la manière dont le code est écrit. La Fig. G.45 montre la forme de la cellule obtenue avec cette paramétrisation.

```
### Number of sublattices (occupied, total)
4 8
### Number of sublattices along x,y,z directions
2 2 2
###————————————————————————————————————————————————-
### Sublattices coordinates (sublattice 1 is in [0 0 0], all coordinates >=0)
1 +0 +0 +0
2 +0 +1 +1
3 +1 +0 +1
4 +1 +1 +0
5 +1 +1 +1
6 +1 +0 +0
7 +0 +1 +0
8 +0 +0 +1
```

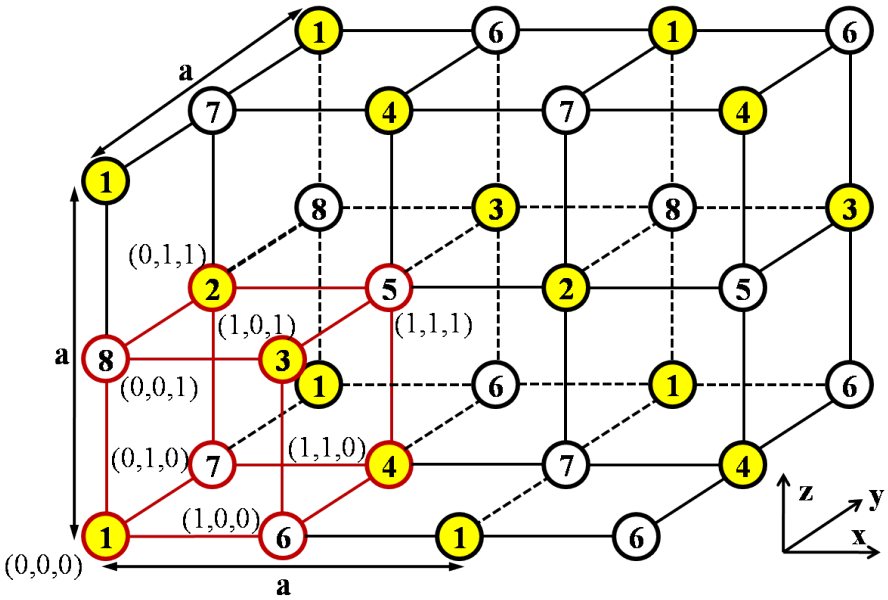



FIGURE G.45 – Construction du réseau FCC (sites substitutionnels) à partir de la définition de 8 sous-réseaux.

La paramétrisation du réseau HCP est plus complexe, car nous souhaitons l'exprimer sur un réseau de symétrie cubique. Ainsi, il faut utiliser 24 sous-réseaux dont 12 forment les sites substitutionnels du réseau HCP. Contrairement aux deux cas précédents (BCC et FCC) chaque axe ne contient pas le même nombre de sous-réseaux, et le paramètre de maille de la cellule unitaire dans laquelle sont définis les sous-réseau n'est pas isotrope.

```
### Cristal axes (with respect to the lattice parameter)
1 1.73 1.63
                                        ...


### Number of sublattices (occupied, total)
12 24
### Number of sublattices along x,y,z directions
2 6 2
###————————————————————————————————————————————-
### Sublattices coordinates (sublattice 1 is in [0 0 0], all coordinates >=0)
1 +0 +0 +0
2 +1 +3 +0
3 +0 +4 +1
4 +1 +1 +1
5 +0 +4 +0
6 +1 +5 +0
7 +1 +1 +0
8 +0 +2 +0
9 +1 +5 +1
10 +0 +0 +1
11 +0 +2 +1
12 +1 +3 +1
13 +1 +4 +0
14 +0 +5 +0
15 +1 +0 +0
16 +0 +1 +0
17 +1 +2 +0
18 +0 +3 +0
19 +1 +4 +1
20 +0 +5 +1
21 +1 +0 +1
22 +0 +1 +1
23 +1 +2 +1
24 +0 +3 +1
```

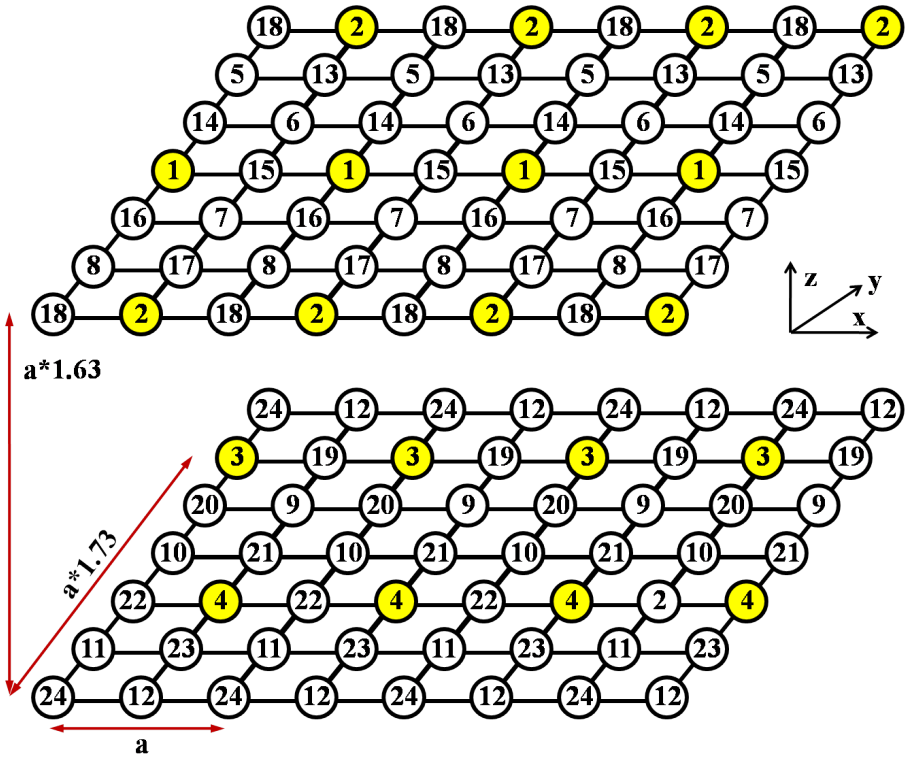



FIGURE G.46 – Construction du réseau HCP (sites substitutionnels) à partir de la définition de 24 sous-réseaux.

Suite à ces deux exemples, nous poursuivons la présentation du fichier d'entrée du code de calcul formel des coefficients de transport d'amas à partir des fréquences de sauts à l'échelle atomique. Le prochain point à indiquer est directement relié à l'amas que l'on veut étudier, puisque l'on précise le nombre d'espèces du système, sans compter les atomes de matrice.

```
###————————————————————————————————————————————-
### Number of species
2
### Number of component of each species (length : number of species)
2 1
### Lattice specifications =1 if sublattice can be occupied by this species,
### =0 if not (length : number of sublattices, one line for each species)
1 1 0 0 0 0 0 0
0 0 1 1 1 1 1 1
```

Dans notre exemple, les deux espèces sont les lacunes $V$ et les solutés interstitiels $X$. Dans la suite, les lacunes correspondent à l'espèce 1, et les solutés correspondent à l'espèce 2. On indique ensuite le nombre d'atomes de chaque espèce, par exemple 2 lacunes et un soluté interstitiel pour l'amas $V_2X$. Enfin, il faut expliquer sur quels sous-réseau chaque espèce a le droit d'aller. Dans la Fig. G.44, nous voyons qu'il suffit de prendre deux sous-réseaux pour former l'ensemble des sites substitutionnel du réseau BCC. Ainsi les lacunes, ne peuvent accéder qu'aux deux premiers sous réseaux ("1 1 0 0 0 0 0 0"), tandis que les atomes de solutés ne peuvent aller que sur les sites interstitiels octaédriques, soit sur les 6 derniers sous-réseaux ("0 0 1 1 1 1 1 1").

```
###————————————————————————————————————————-
### Thermodynamic interaction model : USER specified or RANDOM values
### (1 :no interactions, 2 : pair model, =3 : pair + 3-body)
3 USER
### Pair interactions (number of pairs, all the others are 0)
7
### Interacting species(2), square distance between them, magnitude
### of the interaction (>0 means attraction)
1 2 0.25 +0.41
1 2 0.50 -0.16
1 2 1.25 -0.08
1 2 1.50 +0.18
1 2 2.25 -0.04
1 1 0.75 +0.21
1 1 1.00 +0.279
### 3-body interactions (number of triplets, all the others are 0)
7
### Interacting species(3), square distances between them, magnitude
### of the interaction (>0 means attraction)
1 2 2 0.25 0.50 0.25 +1.17
1 1 2 1.00 0.25 0.25 -0.10
1 1 2 1.00 0.25 1.25 +0.12
1 1 2 1.00 0.25 2.25 +0.09
1 1 2 0.75 0.25 1.50 -0.10
1 1 2 0.75 0.25 0.50 -0.20
1 1 2 1.00 0.50 0.50 -0.17
```

On indique ensuite le modèle d'interaction thermodynamique à utiliser. Il permet de calculer l'énergie de chaque configuration rencontrée au cours du calcul, et c'est sur cette énergie qu'est basée la séparation des différentes configurations équivalentes, et donc des fréquences de saut qui sont désignées par les deux configurations qu'elles relient. Le premier chiffre permet d'indiquer la complexité de l'Hamiltonien à utiliser : pas d'interaction (1), interactions de paires (2) ou interactions de paires et de triplets (3). Ensuite, on précise si les valeurs des interactions sont des données utilisateurs ("USER") ou si elles sont choisies aléatoirement pendant l'initialisation du calcul ("RANDOM"). Si le modèle d'interaction contient des interactions de paires choisies par l'utilisateur, il faut préciser combien (ici 7), puis donner pour chacune : les deux espèces qui interagissent ("1 2" correspondant à une interaction entre une lacune (espèce 1) et un soluté (espèce 2), "2 2" à une interaction entre deux solutés), la distance au carré (en unité de $a^2$) entre les deux éléments qui interagissent, la valeur de l'interaction (une valeur positive correspond à une interaction attractive). Ensuite, il faut indiquer le nombre de triplets (s'il y en a), puis les caractériser par 7 chiffres : les trois premiers (entiers) sont les espèces qui forment le triplet, les trois suivants sont les distances entre ces espèces (toujours des distances au carré en unité de $a^2$, la première distance est celle entre les deux premiers constituants, la seconde distance est celle entre les constituants 2 et 3, et la troisième distance est celle entre les constituants 1 et 3).

```
###————————————————————————————————————————-
### Kineticaly interacting species =1 if two species have non-zero kinetic
### interaction, =0 if not (size : number of species x number of species, symmetrical)
0 1
1 0
```

Ici, on indique simplement quelles espèces interagissent cinétiquement, c'est-à-dire pour quelles espèces $\alpha$ et $\beta$, les interactions effectives de type $\nu_\sigma^{\alpha\beta}$ sont potentiellement non-nulles. Il faut renseigner une matrice carrée dont la taille est égale au nombre d'espèces dans le système. Si l'élément $(\alpha, \beta)$ de cette matrice vaut 1, alors les espèces $\alpha$ et $\beta$ se verront attribuer des interactions effectives. Dans le cas contraire, quelle que soit la valeur de $\sigma$, $\nu_\sigma^{\alpha\beta} = 0$.

```
###————————————————————————————————————————-
### Number of jumps considered for each species (length : number of species)
8 18
### =0 if species does not need other atoms to perform a jump,
### =n if they need atoms from species n (length : number of species)
0 0
### Jump frequency prefactor and Q values for KRA method (length : number of species)
6.7e-6 1.8e-6
0.67 0.88
### Jump specifications (species number , x,y,z coordinates)
### Number of lines : sum of the number of jumps for each species
1 +1 +1 +1
1 +1 +1 -1
1 +1 -1 +1
1 -1 +1 +1
1 -1 +1 -1
1 +1 -1 -1
1 -1 -1 +1
1 -1 -1 -1
2 +1 +0 +0
2 +0 +1 +0
2 +0 +0 +1
2 -1 +0 +0
2 +0 -1 +0
2 +0 +0 -1
2 +1 +1 +0
2 +1 -1 +0
2 -1 +1 +0
2 -1 -1 +0
2 +0 +1 +1
2 +0 +1 -1
2 +0 -1 +1
2 +0 -1 -1
2 +1 +0 +1
2 +1 +0 -1
2 -1 +0 +1
2 -1 +0 -1
```

Cette section du fichier d'entrée présente les propriétés de migration de chaque espèce. Tout d'abord le nombre de types de sauts pour chaque espèce. Dans notre exemple, nous supposons que la lacune a 8 sauts possibles, correspondants aux sauts premiers voisins dans le réseau des sites substitutionnels du BCC ($3^{èmes}$ nn dans les notations de la Fig. 1.5). Le soluté a quant à lui 18 sauts possibles, 6 sauts $1^{ers}$ nn et 12 sauts $2^{nd}$ nn. Les chiffres suivants indiquent si l'espèce peut migrer seule ou si elle a besoin d'une autre espèce à proximité pour migrer. Dans l'exemple, "0 0" signifie que les lacunes et les solutés interstitiels peuvent migrer de manière autonome, car l'on suppose que, avant d'inclure l'amas que l'on souhaite étudier, la matrice est telle que tous les sites substitutionnels sont occupés par des atomes de

fer, tandis que tous les sites interstitiels sont vides. Ainsi, une lacune aura toujours un atome de fer voisin avec lequel elle pourra s'échanger, et un soluté interstitiel aura toujours un site interstitiel vide sur lequel il pourra aller. Si l'on avait voulu calculer les coefficients de transport d'un amas $VB$, où $B$ est un soluté substitutionnel, ce dernier ne pourrait pas se déplacer sans une lacune à proximité. Ainsi, en considérant que l'espèce 1 est la lacune et l'espèce 2 l'espèce $B$, on aurait indiqué "0 1", le "1" signifiant que l'espèce 2 ($B$) a besoin de l'espèce 1 ($V$) pour migrer. De cette manière, seuls les échanges entre $V$ et $B$ seront proposés comme sauts du soluté $B$. Les deux lignes suivantes donnent les préfacteurs de diffusion pour chaque espèce, et l'énergie de migration de chaque espèce lorsque celle-ci se trouve isolée dans la matrice. Par défaut, le code calcule les fréquences de sauts par un modèle de type KRA (*cf.* Fig. 2.11). L'utilisateur pourra ensuite modifier les valeurs des fréquences de saut lors d'un post-traitement des données, car les fréquences de sauts sont traitées de manière symbolique dans le code, si bien que l'on obtient à la fin une expression du coefficient de transport en fonction de chaque fréquence de saut. Cela permet notamment de tester différents modèle cinétiques. Enfin, il faut renseigner les coordonnées des sauts permis à chaque espèce, en indiquant d'abord l'espèce concernée puis les trois coordonnées selon les axes $x$, $y$ et $z$. Celles-ci s'expriment de la même manière que les coordonnées des sous-réseaux (*cf.* Eq. G.3).

```
###————————————————————————————————————————-
### =0 : kinetic interactions between two identical sublattices are
### deleted ; =1 : these interactions are kept
0
### =j if sublattice n°i is equivalent to sublattice n°j (length : nbr of sublat)
1 1 3 3 3 3 3 3
#————————————————————————————————————————
EndOfInput
```

Le code fait automatiquement l'inventaire de toutes les classes d'interactions cinétiques existantes, en fonction de la portée $d_{cin}$, de l'axe de calcul et de la géométrie du réseau. L'anti-symétrie des interactions effectives $\left(\nu_\sigma^{\alpha\beta} = -\nu_\sigma^{\beta\alpha}\right)$ implique $\nu_\sigma^{\alpha\alpha} = 0$. Ainsi, dans notre exemple où chaque sous-réseau ne peut contenir qu'une seule espèce, toutes les interactions cinétiques entre deux sous-réseaux identiques seront nécessairement nulles. Le nombre "0" indiqué ici permet de supprimer systématiquement ces interactions, ce qui allège le traitement des données dans le code. S'il existe deux espèces qui occupent le même sous-réseau, alors on pourra faire passer cette valeur à "1" pour ne pas risquer de supprimer des interactions non-nulles. Enfin, certains sous réseaux peuvent être équivalents les uns aux autres, du point de vue des espèces qu'ils acceptent. Si la $i$-ème coordonnée du dernier vecteur du fichier ("1 1 3 3 3 3 3 3" dans l'exemple) vaut $j$, cela signifie que le sous-réseau $i$ est équivalent au sous-réseau $j$.

# H Calcul de profils de ségrégation induite sous irradiation

Dans cette annexe, nous présentons quelques équations qui permettent de calculer formellement le gradient de concentration de solutés qui résulte de l'élimination des lacunes sur un puits pour un système stationnaire sous irradiation. Ce type de calcul peut servir à prédire des profils de ségrégation induite sous irradiation au niveau des puits de défauts ponctuels. L'application de ces formules pour un système ne contenant que $X$, $V$ et $VX$ (qui sont les seuls objets dont nous connaissons les propriétés cinétiques à l'heure actuelle) n'a pas permis de mettre en avant un comportement particulièrement intéressant résultant du couplage de flux. Pour ne pas alourdir le corps du manuscrit, nous avons donc choisi de détailler la méthode dans cette annexe, afin qu'elle puisse être réutilisée une fois que les propriétés d'autres amas ($VX_2$,$V_2X$, $V_3X$) seront calculées avec la méthode SCMF.

## H.1 Profils de ségrégation induite sous irradiation

Afin de calculer les profils de ségrégation induite sous irradiation, nous nous appuyons sur la méthode mise en place pour la diffusion des solutés substitutionnels en présence de lacunes et d'auto-interstitiels [231]. Considérons le cas où il y a un flux de lacunes vers un puits de défauts ponctuels (joint de grains, dislocation, surface, cavité), et le système est initialement ($e.g.$ avant irradiation) homogène en solutés interstitiels $X$. Nous supposerons qu'il y a un flux d'auto-interstitiels qui compense exactement celui des lacunes, de telle sorte que le puits ne se déplace pas, et que ces auto-interstitiels n'interagissent ni avec les lacunes, ni avec les solutés interstitiels. Toute ségrégation d'équilibre des solutés sur ces puits (due aux interactions thermodynamiques entre les puits et les solutés) n'est pas prise en compte. Pour ce système, les équations de la TPI s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \vec{J}_V & = & -L_{VV}\vec{\nabla}\mu_V - L_{VX}\vec{\nabla}\mu_X \\ \vec{J}_X & = & -L_{XV}\vec{\nabla}\mu_V - L_{XX}\vec{\nabla}\mu_X \end{array} \right. . \tag{H.1}$$

La ségrégation en solutés aux puits s'exprime comme un gradient de concentration. Ainsi, l'expression suivante permet d'exprimer les forces motrices du système en termes de gradients de concentration :

$$\vec{\nabla}\mu_\alpha = \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial [V]}\vec{\nabla}[V] + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial [X]}\vec{\nabla}[X]. \tag{H.2}$$

Il suffit alors de remplacer $\vec{\nabla}\mu_V$ et $\vec{\nabla}\mu_X$ dans l'expression du flux de soluté (Eq. H.1), puis d'utiliser la condition que le flux de soluté aux puits de défauts ponctuels doit être nul (pas de création ni d'absorption de solutés interstitiels sur les puits de défauts ponctuels). Cela permet d'exprimer le rapport entre le gradient de concentration de soluté et le gradient de concentration de lacunes au niveau du puits. Ce dernier est fixé par le profil stationnaire de concentration de lacunes, qui dépend lui même du flux d'irradiation, du coefficient de diffusion des lacunes, et de la longueur caractéristique qui sépare deux puits.

$$\left.\frac{\nabla[X]}{\nabla[V]}\right]_{puits} = -\frac{L_{XV}\xi_{VV} + L_{XX}\xi_{XV}}{L_{XV}\xi_{VX} + L_{XX}\xi_{XX}}, \tag{H.3}$$

où les variables $\xi_{\alpha\beta}$ sont des facteurs thermodynamiques définis par $\xi_{\alpha\beta} = \partial\mu_\alpha/\partial[\beta]$. L'utilisation de ces facteurs thermodynamiques pour relier les gradients de potentiel chimique aux gradients de concentration suppose l'existence d'un équilibre local entre les différentes configurations du système. L'Eq. H.3

fait apparaître plusieurs contributions, schématisées sur le Fig. H.47 en fonction du signe du couplage de flux entre lacunes et solutés.

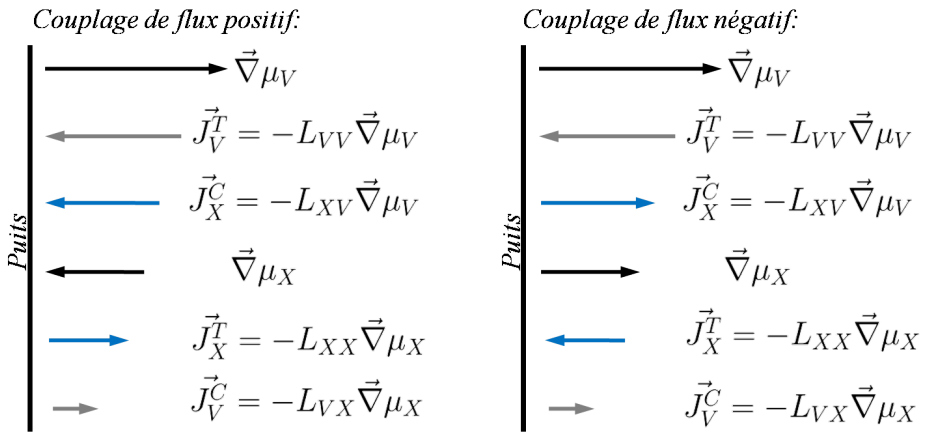



FIGURE H.47 – Schéma montrant les différents flux et gradients de potentiels chimiques qui interviennent lors de l'établissement d'un profil de ségrégation induite sous irradiation. L'aspect séquentiel de ces flux et gradients n'est pas réaliste mais permet de bien séparer les contributions thermodynamiques (exposant "$T$") qui font intervenir la partie diagonale de la matrice d'Onsager, des contributions cinétiques (exposant "$C$") qui font intervenir les coefficients de transport extra-diagonaux.

Supposons pour l'instant qu'il n'y ait pas de couplage de flux entre lacunes et solutés ($i.e.$ la matrice d'Onsager est diagonale), l'Eq. H.3 se réduit à :

$$\left.\frac{\nabla[X]}{\nabla[V]}\right]^T_{puits} = -\frac{\xi_{XV}}{\xi_{XX}}. \tag{H.4}$$

La ségrégation aux puits est alors purement thermodynamique. La présence d'un gradient de concentration de lacunes près du puits génère un gradient de concentration de solutés à cause des interactions attractives entre lacunes et solutés (plus la concentration de lacune est élevée à un endroit, plus la probabilité de former des amas $V_nX_m$ est grande, et plus les solutés sont stabilisés à cet endroit). En raisonnant à nombre de solutés fixés, si la concentration en amas augmente, la concentration en monomères diminue et le système n'est donc plus homogène du point de vue de la concentration de solutés. Le profil de ségrégation des solutés dépend donc uniquement de la variation du potentiel chimique de soluté avec d'une part la concentration de lacunes (qui tend à créer un profil de ségrégation), et d'autre part la concentration locale de solutés (qui tend à homogénéiser la population des solutés isolés, $i.e.$ qui s'oppose à la création d'un profil de ségrégation). L'exposant "$T$" de l'Eq. H.4 souligne qu'il s'agit là d'une contribution thermodynamique.

Si maintenant on prend en compte le couplage de flux cinétique, ($i.e.$ $L_{XV} \neq 0$), le flux de lacunes vers les puits va créer un flux de solutés dans la même direction (couplage de flux positif) ou dans la direction opposée (couplage de flux négatif). Il s'établit donc un gradient de potentiel chimique de solutés. Ce gradient de potentiel chimique de solutés va créer un flux de solutés qui s'y oppose. L'effet thermodynamique discuté plus haut intervient à ce niveau là, mais il est cette fois pondéré par le coefficient $L_{VV}$ car il y a une compétition entre différentes cinétiques. Ce flux de solutés va créer un flux de lacunes (par couplage de flux cinétique) qui s'oppose au flux de lacunes initial (et ce quelque soit le signe du

couplage de flux). Ainsi, le système finit par atteindre un état stationnaire. Par souci pédagogique, nous avons expliqué ces phénomènes de manière séquentielle mais dans la réalité, tout ces flux se mettent en place simultanément.

D'après les développements des paragraphes précédents, nous savons calculer les mobilités de petits amas et donc les coefficients de transport de la solution solide. Pour estimer les profils de SII en utilisant l'Eq. H.3, il reste à calculer les facteurs thermodynamiques.

## H.2 Calcul des facteurs thermodynamiques $\xi_{\alpha\beta}$

Afin d'obtenir les facteurs thermodynamiques $\xi_{\alpha\beta} = \partial\mu_\alpha/\partial[\beta]$ à partir des développements basse températures, quelques manipulations algébriques sont nécessaires. Nous considérons un système binaire $\alpha-\beta$ d'énergie libre grand canonique $\mathcal{F}$. La concentration en espèce $\alpha$ est définie comme $[\alpha] = \partial\mathcal{F}/\partial\mu_\alpha$ et le potentiel chimique associé à l'espèce $\alpha$ s'écrit : $\mu_\alpha = \partial\mathcal{F}/\partial[\alpha]$. Par ailleurs nous introduisons : $\eta_{\alpha\beta} = \partial[\alpha]/\partial\mu_\beta = \partial^2\mathcal{F}/\partial\mu_\alpha\partial\mu_\beta$. Rappelons que dans nos notations, *cf.* Sec. 1.4.1.1, tous les potentiels chimiques $\mu_\alpha$ de cette section ne sont pas des potentiels chimiques absolus, mais des différences entre le potentiel chimique de l'espèce $\alpha$ et le potentiel chimique d'une lacune située sur un site cristallographique équivalent.

En partant de la définition de $\xi_{\alpha\beta}$, nous montrons la symétrie par rapport aux espèces $\alpha$ et $\beta$ :

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial[\beta]} = \frac{\partial}{\partial[\beta]}\left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial[\alpha]}\right) = \frac{\partial}{\partial[\alpha]}\left(\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial[\beta]}\right) = \frac{\partial\mu_\beta}{\partial[\alpha]} = \xi_{\beta\alpha}. \tag{H.5}$$

Ensuite, la définition des potentiels chimiques permet de relier $\xi_{\alpha\alpha}$ à $\xi_{\alpha\beta}$ :

$$\mu_\alpha = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial[\alpha]} = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\mu_\alpha}\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial[\alpha]} + \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\mu_\beta}\frac{\partial\mu_\beta}{\partial[\alpha]} = [\alpha]\,\xi_{\alpha\alpha} + [\beta]\,\xi_{\alpha\beta}. \tag{H.6}$$

De la même manière on obtient :

$$\mu_\beta = [\beta]\,\xi_{\beta\beta} + [\alpha]\,\xi_{\alpha\beta}. \tag{H.7}$$

Les potentiels chimiques et les concentrations du système étant connus (obtenus par exemple en LTE), il y a 3 relations entre les $\xi_{\alpha\beta}$. Il n'en manque plus qu'une pour fermer le système.

$$\xi_{\alpha\beta} = \frac{\partial\mu_\alpha}{\partial[\beta]} = \frac{\partial}{\partial[\beta]}\left([\alpha]\,\xi_{\alpha\alpha} + [\beta]\,\xi_{\alpha\beta}\right) = \xi_{\alpha\beta} + \frac{\partial[\alpha]}{\partial[\beta]}. \tag{H.8}$$

En effet, on montre que (avec $\gamma = \alpha$ ou $\beta$) :

$$\frac{\partial\xi_{\alpha\beta}}{\partial[\gamma]} = \frac{\partial\xi_{\alpha\beta}}{\partial\mu_\alpha}\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial[\gamma]} + \frac{\partial\xi_{\alpha\beta}}{\partial\mu_\beta}\frac{\partial\mu_\beta}{\partial[\gamma]} = 0, \tag{H.9}$$

car par indépendance des potentiels chimiques,

$$\frac{\partial\xi_{\alpha\beta}}{\partial\mu\gamma} = \frac{\partial}{\partial\mu\gamma}\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial[\beta]}\right) = \frac{\partial}{\partial[\beta]}\left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial\mu\gamma}\right) = 0. \tag{H.10}$$

De cette façon, l'Eq. H.8, ainsi que l'équation analogue écrite pour $\xi_{\beta\alpha}$, donnent :

$$\frac{\partial [\alpha]}{\partial [\beta]} = \frac{\partial [\beta]}{\partial [\alpha]} = 0. \tag{H.11}$$

Ces deux égalités vont nous fournir deux relations supplémentaires entre les $\xi_{\alpha\beta}$, dont une est redondante par rapport aux trois déjà établies.

$$\frac{\partial [\alpha]}{\partial [\beta]} = \frac{\partial [\alpha]}{\partial \mu_\alpha}\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial [\beta]} + \frac{\partial [\alpha]}{\partial \mu_\beta}\frac{\partial \mu_\beta}{\partial [\beta]} = \xi_{\alpha\beta}\eta_{\alpha\alpha} + \xi_{\beta\beta}\eta_{\alpha\beta} = 0. \tag{H.12}$$

En utilisant également l'équation analogue (en inversant $\alpha$ et $\beta$), il vient :

$$\xi_{\alpha\beta} = -\xi_{\beta\beta}\frac{\eta_{\alpha\beta}}{\eta_{\alpha\alpha}} = -\xi_{\alpha\alpha}\frac{\eta_{\alpha\beta}}{\eta_{\beta\beta}}. \tag{H.13}$$

En combinant les Eqs. H.6, H.7 et H.13, nous obtenons les expressions recherchées :

$$\begin{aligned}
\xi_{\alpha\alpha} &= \mu_\alpha / \left( [\alpha] - [\beta]\frac{\eta_{\alpha\beta}}{\eta_{\beta\beta}} \right), \\
\xi_{\beta\beta} &= \mu_\beta / \left( [\beta] - [\alpha]\frac{\eta_{\alpha\beta}}{\eta_{\alpha\alpha}} \right), \\
\xi_{\alpha\beta} &= \xi_{\beta\alpha} = -\xi_{\beta\beta}\frac{\eta_{\alpha\beta}}{\eta_{\alpha\alpha}}.
\end{aligned} \tag{H.14}$$

Ces expressions ne dépendent que des dérivées de l'énergie libre (par rapport aux concentrations et aux potentiels chimiques), et ces dérivées peuvent être calculées à partir d'un développement basse température de $\mathcal{F}$.

## H.3 Commentaires

Pour conclure cette annexe, nous nous limiterons à quelques commentaires physiques et méthodologiques :

– Le gradient de concentration de solutés est rigoureusement évalué au niveau des puits de défauts ponctuels, et c'est d'ailleurs ce qui nous intéresse puisque la ségrégation des solutés a lieu dans le voisinage immédiat de ces puits. Seulement, c'est dans cette zone que la concentration de lacunes est la plus faible, et donc dans cette zone que l'hypothèse d'équilibre local devient inapplicable (*cf.* Sec. 3.4). Dans ce contexte, la décomposition de la matrice d'Onsager du système en matrices d'Onsager d'amas prend tout son sens, puisqu'elle permet de calculer les propriétés cinétiques d'un système ne respectant pas l'équilibre local (Eq. 2.69). Pour faire cela, il est tout de même nécessaire de connaître les concentrations locales de chaque amas, concentrations que l'on pourrait par exemple mesurer numériquement (Monte Carlo cinétique à l'échelle atomique, dynamique d'amas), et de définir un potentiel chimique hors d'équilibre pour l'évaluation des facteurs thermodynamiques. En effet, les relations de la Sec. H.2 ne seraient alors plus valables puisque le système n'obéirait pas à l'hypothèse d'équilibre local ou autrement dit, il ne serait plus possible de définir un potentiel chimique unique pour chaque espèce qui rende compte des concentrations d'amas. On peut imaginer résoudre cette difficulté en introduisant des potentiels chimiques pour chaque amas, potentiels chimiques qui seraient ajustés sur la concentration locale de chaque amas (qui varient

donc dans le temps) et qui rendraient compte de l'écart à la concentration de l'amas dans le cas où le système se trouve localement à l'équilibre. Cette piste nécessite cependant d'être étudiée plus en détail pour tester sa validité ;

- Les calculs ci-dessus supposent qu'à l'équilibre thermique, il n'y a pas de ségrégation de solutés sur les puits. Les solutés C, N et O présentent pourtant une certaine affinité pour les surfaces du matériau [248, 241, 110, 292, 111, 308], et certainement pour d'autres types de puits (dislocations, joints de grains, *etc.*). Il serait donc intéressant d'ajouter cette composante physique (ségrégation d'équilibre) aux équations ci-dessus. Ces équations ne traitent d'ailleurs que l'interaction entre lacunes et solutés interstitiels, mais sous irradiation, les auto-interstitiels s'éliminent eux aussi sur les puits, et sont donc susceptibles de générer également un flux de solutés. La compétition entre les couplages de flux solutés/lacunes et solutés/auto-interstitiel est très importante pour expliquer les profils de ségrégation induite sous irradiation dans les alliages substitutionnels dilués [219]. Avant de pouvoir traiter formellement cette compétition, il est cependant nécessaire de caractériser les propriétés cinétiques des amas solutés interstitiels/auto-interstitiels ;
- Concernant les implications physiques de ces phénomènes, on peut imaginer qu'une ségrégation importante de solutés interstitiels sur les puits empêche la ségrégation de solutés substitutionnels (en "bloquant" l'accès aux puits), et vice versa, en fonction de l'élément qui réussi à établir son profil de ségrégation induite sous irradiation en premier. Il est donc souhaitable de généraliser les équations ci-dessus pour traiter la ségrégation simultanée de deux espèces avec chacun des défauts ponctuels lacunes et auto-interstitiels (soit une matrice d'Onsager du système de taille 4). Précisons que le même mécanisme pourrait également empêcher les auto-interstitiels d'aller s'éliminer sur les puits, ce qui biaiserait le puits de façon dynamique (*i.e.* le biais serait fonction de la ségrégation de solutés et donc des flux de défauts).

# Bibliographie


[1] Erwan Adam, Luc Billard, and Frédéric Lancon. Class of Monte Carlo algorithms for dynamic problems leads to an adaptive method. *Phys. Rev. E*, 59(1) :1212–1216, Jan 1999. ISSN 1095-3787. doi : 10.1103/physreve.59.1212. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.59.1212.

[2] M.J. Alinger, S.C. Glade, B.D. Wirth, G.R. Odette, T. Toyama, Y. Nagai, and M. Hasegawa. Positron annihilation characterization of nanostructured ferritic alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 518(1-2) :150–157, Aug 2009. ISSN 0921-5093. doi : 10.1016/j.msea.2009.04.040. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.040.

[3] A R Allnatt. Phenomenological coefficients for matter transport by vacancies from linear response theory : I. derivation of manning's equations for the impurity correlation factor. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(35) :5453–5466, Dec 1981. ISSN 0022-3719. doi : 10.1088/0022-3719/14/35/006. URL http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/14/35/006.

[4] A R Allnatt. Phenomenological coefficients for matter transport by vacancies from linear response theory : Ii. completion of the five-frequency model. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(35) :5467–5477, Dec 1981. ISSN 0022-3719. doi : 10.1088/0022-3719/14/35/007. URL http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/14/35/007.

[5] A R Allnatt. Einstein and linear response formulae for the phenomenological coefficients for isothermal matter transport in solids. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(27) :5605–5613, Sep 1982. ISSN 0022-3719. doi : 10.1088/0022-3719/15/27/016. URL http://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/15/27/016.

[6] A.R. Allnatt and A.B. Lidiard. *Atomic Transport in Solids*. Cambridge University Press, 2003. ISBN 9780521543422. URL http://books.google.fr/books?id=4h440dido0wC.

[7] Jacques G. Amar and Fereydoon Family. Kinetics of submonolayer and multilayer epitaxial growth. *Thin Solid Films*, 272(2) :208–222, Jan 1996. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/0040-6090(95)06947-x. URL http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06947-X.

[8] K.W Andrews. The structure of cementite and its relation to ferrite. *Acta Metallurgica*, 11(8) : 939–946, Aug 1963. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(63)90063-4. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(63)90063-4.

[9] T. R. Anthony. Ratio of vacancy jump frequencies around and away from copper impurity atoms in aluminum. *Phys. Rev. B*, 2(2) :264–270, Jul 1970. ISSN 0556-2805. doi : 10.1103/physrevb.2.264. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.2.264.

[10] R.A Arndt and A.C Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron - iii. calorimetry. *Acta Metallurgica*, 12(4) :341–345, Apr 1964. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(64)90002-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90002-1.

[11] A. S. Arrott, B. Heinrich, C. E. Stronach, and W. F. Lankford. Muon spin rotation in iron and its dilute alloys. *Journal of Applied Physics*, 53(3) :1985, 1982. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.330728. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.330728.

[12] Mark Asta, S. M. Foiles, and A. A. Quong. First-principles calculations of bulk and interfacial thermodynamic properties for fcc-based al-sc alloys. *Phys. Rev. B*, 57(18) :11265–11275, May 1998. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.57.11265. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.57.11265.

[13] Manuel Athènes and Vasily V. Bulatov. Path factorization approach to stochastic simulations. *Physical Review Letters*, 113(23), Dec 2014. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.113.230601. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.230601.

[14] R.W. Balluffi. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70 :240–263, Feb 1978. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(78)90247-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(78)90247-7.

[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. *Philosophical Magazine*, 86(11) :1513–1538, Apr 2006. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430500383575. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430500383575.

[16] J. Bardeen and C. Herring. *Imperfections in Nearly perfect Crystals*. John Wiley & Sons, New York, 1952.

[17] C. Barouh. Communication privée.

[18] C. Barouh. *Modélisation multi-échelle de l'interaction entre les éléments d'alliages et les lacunes dans les aciers ferritiques*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2015.

[19] C. Barouh, C.-C. Fu, T. Jourdan, and T. Schuler. Predicting vacancy-driven diffusion of interstitial solutes in $\alpha$-fe. *submitted to Phys. Rev. B*, 2015.

[20] Caroline Barouh, Thomas Schuler, Chu-Chun Fu, and Maylise Nastar. Interaction between vacancies and interstitial solutes (c, n, and o) in $\alpha$-fe : From electronic structure to thermodynamics. *Phys. Rev. B*, 90(5) :054112, Aug 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.054112. URL http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.90.054112.

[21] C.S. Becquart, J.M. Raulot, G. Bencteux, C. Domain, M. Perez, S. Garruchet, and H. Nguyen. Atomistic modeling of an fe system with a small concentration of c. *Computational Materials Science*, 40(1) :119–129, Jul 2007. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2006.11.005. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.11.005.

[22] J. R. Beeler and R. A. Johnson. Vacancy clusters in $\alpha$-iron. *Phys. Rev.*, 156(3) :677–684, Apr 1967. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.156.677. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.156.677.

[23] P. Bellon. Nonequilibrium roughening and faceting of interfaces in driven alloys. *Physical Review Letters*, 81(19) :4176–4179, Nov 1998. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.81.4176. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.4176.

[24] I. V. Belova and G. E. Murch. Analysis of carbon diffusion in austenite revisited. *Philosophical Magazine*, 85(36) :4515–4523, Dec 2005. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430500300058. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430500300058.

[25] I. V. Belova, M. J. Brown, A. R. Allnatt, and G. E. Murch *. Diffusion kinetics of isolated and paired species : a monte carlo study. *Philosophical Magazine*, 85(24) :2787–2798, Aug 2005. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430500155296. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430500155296.

[26] I.V. Belova, D.S. Gentle, and G.E. Murch. Diffusion kinetics for divacancies in the bcc lattice. *Philosophical Magazine Letters*, 82(1) :37–41, Jan 2002. ISSN 1362-3036. doi : 10.1080/09500830110100633. URL http://dx.doi.org/10.1080/09500830110100633.

[27] Pierre Benoist, Jean-Louis Bocquet, and Pierre Lafore. La correlation entre sauts atomiques : Une nouvelle methode de calcul. *Acta Metallurgica*, 25(3) :265–275, Mar 1977. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(77)90145-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(77)90145-6.

[28] G. Bérces and I. Kovács. Vacancies and vacancy complexes in binary alloys. *Philosophical Magazine A*, 48(6) :883–901, Dec 1983. ISSN 1460-6992. doi : 10.1080/01418618308244325. URL http://dx.doi.org/10.1080/01418618308244325.

[29] F Berthier, B Legrand, J Creuze, and R Tétot. Atomistic investigation of the kolmogorov-johnson-mehl-avrami law in electrodeposition process. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561 :37–52, Jan 2004. ISSN 1572-6657. doi : 10.1016/j.jelechem.2003.07.018. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.07.018.

[30] F. Berthier, I. Braems, E. Maras, J. Creuze, and B. Legrand. Extending cluster dynamics to concentrated and disordered alloys : The linear-chain case. *Acta Materialia*, 58(7) :2387–2398, Apr 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2009.12.025. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.12.025.

[31] K. Binder and D. Stauffer. Theory for the slowing down of the relaxation and spinodal decomposition of binary mixtures. *Physical Review Letters*, 33(17) :1006–1009, Oct 1974. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/physrevlett.33.1006. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.33.1006.

[32] P. Bloński and A. Kiejna. Structural, electronic, and magnetic properties of bcc iron surfaces. *Surface Science*, 601(1) :123–133, Jan 2007. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/j.susc.2006.09.013. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.09.013.

[33] P. Bloński, A. Kiejna, and J. Hafner. Theoretical study of oxygen adsorption at the fe(110) and (100) surfaces. *Surface Science*, 590(1) :88–100, Sep 2005. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/j.susc.2005.06.011. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.06.011.

[34] J.L. Bocquet. Correlation factor for diffusion in cubic crystals with solute-vacancy interactions of arbitrary range. *Philosophical Magazine*, 94(31) :3603–3631, Oct 2014. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786435.2014.965768. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2014.965768.

[35] J.L. Bocquet. Exact value of the correlation factor for the divacancy mechanism in fcc crystals : the end of a long quest. *Philosophical Magazine*, 95(4) :394–423, Jan 2015. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786435.2015.1006297. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786435.2015.1006297.

[36] A.B. Bortz, M.H. Kalos, and J.L. Lebowitz. A new algorithm for Monte Carlo simulation of ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1) :10–18, Jan 1975. ISSN 0021-9991. doi : 10.1016/0021-9991(75)90060-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/0021-9991(75)90060-1.

[37] H. G. Bowden and R. W. Balluffi. Measurements of self-diffusion coefficients in copper from the annealing of voids. *Philosophical Magazine*, 19(161) :1001–1014, May 1969. ISSN 0031-8086. doi : 10.1080/14786436908225865. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786436908225865.

[38] D. Brimbal. *Évolution microstructurale du fer pur et d'un alliage Fe-Cr sous irradiation avec injection simultanée d'hélium : étude expérimentale et modélisation*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2011.

[39] Peter Brommer, Laurent Karim Béland, Jean-Francois Joly, and Normand Mousseau. Understanding long-time vacancy aggregation in iron : A kinetic activation-relaxation technique study. *Phys. Rev. B*, 90(13) :134109, Oct 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.134109. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.134109.

[40] Harald Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth : nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31(4-6) :125–229, Jan 1998. ISSN 0167-5729. doi : 10.1016/s0167-5729(99)80001-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0167-5729(99)80001-6.

[41] Damien Caliste and Pascal Pochet. Vacancy-assisted diffusion in silicon : A three-temperature-regime model. *Physical Review Letters*, 97(13), Sep 2006. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.97.135901. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.135901.

[42] W.C. Carter, A.R. Roosen, J.W. Cahn, and J.E. Taylor. Shape evolution by surface diffusion and surface attachment limited kinetics on completely faceted surfaces. *Acta Metallurgica et Materialia*, 43(12) :4309–4323, Dec 1995. ISSN 0956-7151. doi : 10.1016/0956-7151(95)00134-h. URL http://dx.doi.org/10.1016/0956-7151(95)00134-H.

[43] N. Castin, M.I. Pascuet, and L. Malerba. Mobility and stability of large vacancy and vacancy-copper clusters in iron : An atomistic kinetic monte carlo study. *Journal of Nuclear Materials*, 429(1-3) :315–324, Oct 2012. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2012.06.020. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.020.

[44] G. Ceder. A derivation of the ising model for the computation of phase diagrams. *Computational Materials Science*, 1(2) :144–150, Mar 1993. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/0927-0256(93)90005-8. URL http://dx.doi.org/10.1016/0927-0256(93)90005-8.

[45] H. Chamati, N.I. Papanicolaou, Y. Mishin, and D.A. Papaconstantopoulos. Embedded-atom potential for fe and its application to self-diffusion on fe(100). *Surface Science*, 600(9) :1793–1803, May 2006. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/j.susc.2006.02.010. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2006.02.010.

[46] Dong Chen, Wangyu Hu, Jianyu Yang, and Lixian Sun. The dynamic diffusion behaviors of 2d small fe clusters on a fe(110) surface. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19(44) :446009, Oct 2007. ISSN 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/19/44/446009. URL http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/44/446009.

[47] W Chiou. Structure and stability of $fe_3c$-cementite surfaces from first principles. *Surface Science*, 530(1-2) :88–100, Apr 2003. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/s0039-6028(03)00352-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00352-2.

[48] John Chipman. Thermodynamics and phase diagram of the fe-c system. *Metallurgical Transactions*, 3(1) :55–64, Jan 1972. ISSN 1543-1916. doi : 10.1007/bf02680585. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02680585.

[49] Jung-Hae Choi, Doh-Yeon Kim, Bernard J. Hockey, Sheldon M. Wiederhorn, Carol A. Handwerker, John E. Blendell, W. Craig Carter, and Andrew R. Roosen. Equilibrium shape of internal cavities in sapphire. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1) :62–68, Jan 1997. ISSN 0002-7820. doi : 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02791.x. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02791.x.

[50] Jung-Hae Choi, Doh-Yeon Kim, Bernard J. Hockey, Sheldon M. Wiederhorn, John E. Blendell, and Carol A. Handwerker. Equilibrium shape of internal cavities in ruby and the effect of surface energy anisotropy on the equilibrium shape. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7) : 1841–1844, Jul 2002. ISSN 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00362.x. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00362.x.

[51] E. Clouet. *Séparation de phase dans les alliages Al-Zr-Sc : du saut des atatom Ã la croissance de précipités ordonnés*. PhD thesis, École Centrale Paris, 2004.

[52] Emmanuel Clouet. *ASM Handbook, volume 22A Fundamentals of Modeling for Metals Processing*, chapter Modeling of Nucleation Processes, pages 203–219. ASM International, 2009.

[53] K. Compaan and Y. Haven. Correlation factors for diffusion in solids. *Trans. Faraday Soc.*, 52 : 786, 1956. ISSN 0014-7672. doi : 10.1039/tf9565200786. URL http://dx.doi.org/10.1039/TF9565200786.

[54] D. Costa, G. Adjanor, C.S. Becquart, P. Olsson, and C. Domain. Vacancy migration energy dependence on local chemical environment in fe-cr alloys : A density functional theory study. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1-3) :425–433, Sep 2014. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.05.007. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.007.

[55] A. H. Cottrell. A theory of cementite. *Materials Science and Technology*, 9(4) :277–280, Apr 1993. ISSN 1743-2847. doi : 10.1179/mst.1993.9.4.277. URL http://dx.doi.org/10.1179/mst.1993.9.4.277.

[56] G.A. Cottrell. Void migration in fusion materials. *Journal of Nuclear Materials*, 302(2-3) :220–223, Apr 2002. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/s0022-3115(02)00803-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(02)00803-6.

[57] J. Crangle and G. M. Goodman. The magnetization of pure iron and nickel. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 321(1547) :477–491, Mar 1971. ISSN 1471-2946. doi : 10.1098/rspa.1971.0044. URL http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1971.0044.

[58] Jianguo Dai, Joshua M. Kanter, Sumeet S. Kapur, Warren D. Seider, and Talid Sinno. On-lattice kinetic Monte Carlo simulations of point defect aggregation in entropically influenced crystalline systems. *Phys. Rev. B*, 72(13) :134102, Oct 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.72.134102. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.134102.

[59] J. Dalla Torre, Chu-Chun Fu, F. Willaime, A. Barbu, and J.-L. Bocquet. Resistivity recovery simulations of electron-irradiated iron : Kinetic Monte Carlo versus cluster dynamics. *Journal of Nuclear Materials*, 352(1-3) :42–49, Jun 2006. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2006.02.040. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.040.

[60] A.C Damask and G.J Dienes. Effect of mobile vacancy-impurity complexes on vacancy annealing kinetics. *Acta Metallurgica*, 12(7) :797–801, Jul 1964. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(64)90172-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90172-5.

[61] A.C Damask, G.C Danielson, and G.J Dienes. A kinetic theory of nucleation in dilute solid solutions ; application to the precipitation of carbon and nitrogen in $\alpha$-iron. *Acta Metallurgica*, 13(9) :973–989, Sep 1965. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(65)90005-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(65)90005-2.

[62] L.S. Darken. *Trans. AIME*, 175 :184, 1948.

[63] L.S. Darken. Diffusion of carbon in austenite with a discontinuity in composition. *Trans. AIME*, 180 :430–438, 1949.

[64] L. De Schepper, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet, M. Dorikens, G. Knuyt, L. M. Stals, and P. Moser. Positron annihilation on pure and carbon-doped $\alpha$-iron in thermal equilibrium. *Phys. Rev. B*, 27(9) :5257–5269, May 1983. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/physrevb.27.5257. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5257.

[65] M. Degawa and E.D. Williams. Barriers to shape evolution of supported nano-crystallites. *Surface Science*, 595(1-3) :87–96, Dec 2005. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/j.susc.2005.08.012. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.012.

[66] A. Dick, F. Körmann, T. Hickel, and J. Neugebauer. Ab initio based determination of thermodynamic properties of cementite including vibronic, magnetic, and electronic excitations. *Phys. Rev. B*, 84(12) :125101, Sep 2011. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.84.125101. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.125101.

[67] G. J. Dienes and A. C. Damask. Theory of annealing of vacancies and divacancies in pure metals. *Discussions of the Faraday Society*, 31 :29, 1961. ISSN 0366-9033. doi : 10.1039/df9613100029. URL http://dx.doi.org/10.1039/DF9613100029.

[68] Johannes M. Dieterich and Bernd Hartke. OGOLEM : Global cluster structure optimisation for arbitrary mixtures of flexible molecules. a multiscaling, object-oriented approach. *Molecular Physics*, 108(3-4) :279–291, Feb 2010. ISSN 1362-3028. doi : 10.1080/00268970903446756. URL http://dx.doi.org/10.1080/00268970903446756.

[69] Hong Ding, Vsevolod I. Razumovskiy, and Mark Asta. Self diffusion anomaly in ferromagnetic metals : A density-functional-theory investigation of magnetically ordered and disordered fe and co. *Acta Materialia*, 70 :130–136, May 2014. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2014.01.025. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.025.

[70] F. Djurabekova, L. Malerba, R.C. Pasianot, P. Olsson, and K. Nordlund. Kinetics versus thermodynamics in materials modeling : The case of the di-vacancy in iron. *Philosophical Magazine*, 90(19) :2585–2595, Jul 2010. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786431003662515. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786431003662515.

[71] C. Domain and C. S. Becquart. Ab initio calculations of defects in fe and dilute fe-cu alloys. *Phys. Rev. B*, 65(2) :024103, Dec 2001. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.65.024103. URL http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.65.024103.

[72] C. Domain, C. S. Becquart, and J. Foct. Ab initio study of foreign interstitial atom (c, n) interactions with intrinsic point defects in $\alpha$-fe. *Phys. Rev. B*, 69(14) :144112, Apr 2004. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.69.144112. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144112.

[73] C. Domb. On the theory of cooperative phenomena in crystals. *Advances in Physics*, 9(34) :149–244, Apr 1960. ISSN 1460-6976. doi : 10.1080/00018736000101189. URL http://dx.doi.org/10.1080/00018736000101189.

[74] Aleksandar Donev, Vasily V. Bulatov, Tomas Oppelstrup, George H. Gilmer, Babak Sadigh, and Malvin H. Kalos. A first-passage kinetic Monte Carlo algorithm for complex diffusion-reaction systems. *Journal of Computational Physics*, 229(9) :3214–3236, May 2010. ISSN 0021-9991. doi : 10.1016/j.jcp.2009.12.038. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jcp.2009.12.038.

[75] J.E. Dorn and J.B. Mitchell. Vacancies in binary alloys. *Acta Metallurgica*, 14(1) :70–73, Jan 1966. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(66)90282-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(66)90282-3.

[76] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. Cohesion and structure. North-Holland, 1991. ISBN 9780444869739. URL https://books.google.fr/books?id=2ZNTAAAAMAAJ.

[77] F. Ducastelle. Variational and mean field formulations of the cluster variation method and of the path probability method. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 115 :255–272, 1994.

[78] F. Dulot, B. Kierren, and D. Malterre. Determination of kinetic parameters in layer-by-layer growth from rheed profile analysis. *Thin Solid Films*, 423(1) :64–69, Jan 2003. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/s0040-6090(02)00990-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00990-2.

[79] G. Ehrlich and Hudda F.G. Atomic view of surface self-diffusion : Tungsten on tungsten. *The Journal of Chemical Physics*, 44(3) :1039, 1966. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1726787. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1726787.

[80] A. Einstein. über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8) :549–560, 1905. ISSN 1521-3889. doi : 10.1002/andp.19053220806. URL http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053220806.

[81] R. El Bouayadi, G. Regula, M. Lancin, B. Pichaud, and M. Desvignes. Influence of metal trapping on the shape of cavities induced by high energy he[sup +] implantation. *Journal of Applied Physics*, 99(4) :043509, 2006. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.2173041. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.2173041.

[82] Henry Eyring. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2) :107, 1935. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1749604. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1749604.

[83] Yue Fan, Akihiro Kushima, Sidney Yip, and Bilge Yildiz. Mechanism of void nucleation and growth in bcc fe : Atomistic simulations at experimental time scales. *Physical Review Letters*, 106 (12) :125501, Mar 2011. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.106.125501. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.125501.

[84] C. M. Fang, M. A. van Huis, B. J. Thijsse, and H. W. Zandbergen. Stability and crystal structures of iron carbides : A comparison between the semi-empirical modified embedded atom method and quantum-mechanical DFT calculations. *Phys. Rev. B*, 85(5) :054116, Feb 2012. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.85.054116. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054116.

[85] F. Faupel and Th. Hehenkamp. The effect of non-random solute distribution around vacancies on the enhancement of solvent and solute diffusion. *Acta Metallurgica*, 35(3) :771–774, Mar 1987. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(87)90203-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(87)90203-3.

[86] L.G. Ferreira, S.-H. Wei, and A. Zunger. Stability, electronic structure, and phase diagrams of novel inter- semiconductor compounds. *International Journal of High Performance Computing Applications*, 5(1) :34–56, Mar 1991. ISSN 1094-3420. doi : 10.1177/109434209100500103. URL http://dx.doi.org/10.1177/109434209100500103.

[87] A.E. Fick. *Annalen der Physik und Chemie*, 94 :59, 1855.

[88] A.E. Fick. *Philosophical Magazine*, 10 :30, 1855.

[89] Kevin G. Field, Leland M. Barnard, Chad M. Parish, Jeremy T. Busby, Dane Morgan, and Todd R. Allen. Dependence on grain boundary structure of radiation induced segregation in a 9wt. *Journal of Nuclear Materials*, 435(1-3) :172–180, Apr 2013. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2012.12.026. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.026.

[90] Kevin G. Field, Brandon D. Miller, Heather J.M. Chichester, Kumar Sridharan, and Todd R. Allen. Relationship between lath boundary structure and radiation induced segregation in a neutron irradiated 9wt.steel. *Journal of Nuclear Materials*, 445(1-3) :143–148, Feb 2014. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.10.056. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.056.

[91] M. Flüeli and J.-P. Borel. Surface energy anisotropy measurements on a small cuboctahedron of gold observed by high resolution electron microscopy (hrem). *Journal of Crystal Growth*, 91 (1-2) :67–70, Aug 1988. ISSN 0022-0248. doi : 10.1016/0022-0248(88)90368-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(88)90368-5.

[92] C. P. Flynn. Thermal equilibrium kinetics of interacting point defects. *Phys. Rev.*, 134(1A) :A241–A246, Apr 1964. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.134.a241. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.134.A241.

[93] C.P. Flynn. *Point Defects and Diffusion, by C.P. Flynn*. International series of monographs on physics. Oxford University Press, 1972. URL https://books.google.fr/books?id=sWP8cQAACAAJ.

[94] Clemens J. Först, Jan Slycke, Krystyn J. Van Vliet, and Sidney Yip. Point defect concentrations in metastable fe-c alloys. *Physical Review Letters*, 96(17) :175501, May 2006. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.96.175501. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.175501.

[95] C. C. Fu. Communication privée.

[96] C. L. Fu, Maja Krcmar, G. S. Painter, and Xing-Qiu Chen. Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in fe. *Physical Review Letters*, 99 (22) :225502, Nov 2007. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.99.225502. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.225502.

[97] Chu Chun Fu and F. Willaime. First principles calculations in iron : structure and mobility of defect clusters and defect complexes for kinetic modelling. *Comptes Rendus Physique*, 9(3-4) : 335–342, Apr 2008. ISSN 1631-0705. doi : 10.1016/j.crhy.2007.09.018. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.crhy.2007.09.018.

[98] Chu-Chun Fu, Jacques Dalla Torre, Francois Willaime, Jean-Louis Bocquet, and Alain Barbu. Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron. *Nature Materials*, 4(1) :68–74, Dec 2004. ISSN 1476-4660. doi : 10.1038/nmat1286. URL http://dx.doi.org/10.1038/nmat1286.

[99] Chu Chun Fu, Estelle Meslin, Alain Barbu, F. Willaime, and V. Oison. Effect of c on vacancy migration in $\alpha$-iron. *Solid State Phenomena*, 139 :157–164, 2008. ISSN 1662-9779. doi : 10.

4028/www.scientific.net/ssp.139.157. URL http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.139.157.

[100] F.E Fujita and A.C Damas. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron-ii electrical resistivity measurements. *Acta Metallurgica*, 12(4) :331–339, Apr 1964. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(64)90001-x. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90001-X.

[101] M.L. Fullarton, R.E. Voskoboinikov, and S.C. Middleburgh. Hydrogen accommodation in -iron and nickel. *Journal of Alloys and Compounds*, 587 :794–799, Feb 2014. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2013.10.169. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.169.

[102] K. Fürderer, K.-P Döring, M. Gladisch, N. Haas, D. Herlach, J. Major, H. J. Mundinger, J. Rosenkranz, W. Schäfer, L. Schimmele, and et al. $\mu$+sr study of vacancies in thermal equilibrium in ferromagnets. *Hyperfine Interactions*, 31(1-4) :81–86, Dec 1986. ISSN 1572-9540. doi : 10.1007/bf02401543. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02401543.

[103] T. Garnier. *Transfert d'Ã©chelle dans la modÃ©lisation thermodynamique et cinÃ©tique des alliages*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2013.

[104] Thomas Garnier, Venkateswara R. Manga, Dallas R. Trinkle, Maylise Nastar, and Pascal Bellon. Stress-induced anisotropic diffusion in alloys : Complex si solute flow near a dislocation core in ni. *Phys. Rev. B*, 88(13), Oct 2013. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.88.134108. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134108.

[105] Thomas Garnier, Maylise Nastar, Pascal Bellon, and Dallas R. Trinkle. Solute drag by vacancies in body-centered cubic alloys. *Phys. Rev. B*, 88(13), Oct 2013. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.88.134201. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134201.

[106] Thomas Garnier, Dallas R. Trinkle, Maylise Nastar, and Pascal Bellon. Quantitative modeling of solute drag by vacancies in face-centered-cubic alloys. *Phys. Rev. B*, 89(14), Apr 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.89.144202. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.89.144202.

[107] W.B. Gauster, A.T. Flory, K.G. Lynn, W.J. Kossler, D.M. Parkin, C.E. Stronach, and W.F. Lankford. On the study of defects in metals with positive muons. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70 :147–156, Feb 1978. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(78)90241-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(78)90241-6.

[108] D. Gendt. *Cinétiques de précipitation du carbure de niobium dans la ferrite*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2001.

[109] I. S. Golovin, M. S. Blanter, and R. Schaller. Snoek relaxation in fe-cr alloys and interstitial-substitutional interaction. *phys. stat. sol. (a)*, 160(1) :49–60, Mar 1997. ISSN 1521-396X. doi : 10.1002/1521-396x(199703)160:1<49::aid-pssa49>3.0.co;2-p. URL http://dx.doi.org/10.1002/1521-396X(199703)160:1<49::AID-PSSA49>3.0.CO;2-P.

[110] H. J. Grabke, G. Tauber, and H. Viefhaus. Equilibrium surface segregation of carbon on iron (100) faces. *Scripta Metallurgica*, 9 :1181–1184, 1975.

[111] H.J Grabke. Adsorption, segregation and reactions of non-metal atoms on iron surfaces. *Materials Science and Engineering*, 42 :91–99, Jan 1980. ISSN 0025-5416. doi : 10.1016/0025-5416(80)90016-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(80)90016-6.

[112] J. Groh and G.K. von Hevesy. *Annalen der Physik*, 65 :216, 1921.

[113] P. Gustafson. A thermodynamic evaluation of the fe-c system. *Scand. J. Metall.*, 14 :259–267, 1985.

[114] C. Guthmann, B. Roulet, B. Diu, and D. Lederer. *Physique Statistique*. Hermann, 1997.

[115] Bengt Hallstedt, Dejan Djurovic, Jörg von Appen, Richard Dronskowski, Alexey Dick, Fritz Körmann, Tilmann Hickel, and Jörg Neugebauer. Thermodynamic properties of cementite ($Fe_3C$). *Calphad*, 34(1) :129–133, Mar 2010. ISSN 0364-5916. doi : 10.1016/j.calphad.2010.01.004. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.01.004.

[116] M. Hansen. *Constitution of binary alloys*. McGraw-Hill, 1958.

[117] P. L. Hansen. Atom-resolved imaging of dynamic shape changes in supported copper nanocrystals. *Science*, 295(5562) :2053–2055, Mar 2002. ISSN 1095-9203. doi : 10.1126/science.1069325. URL http://dx.doi.org/10.1126/science.1069325.

[118] Markus A. Hartmann, Richard Weinkamer, Peter Fratzl, Jiri Svoboda, and Franz Dieter Fischer. Onsager's coefficients and diffusion laws - a Monte Carlo study. *Philosophical Magazine*, 85 (12) :1243–1260, Apr 2005. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430412331333356. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430412331333356.

[119] M. Hasebe, H. Ohtani, and T. Nishizawa. Effect of magnetic transition on solubility of carbon in bcc fe and fee co-ni alloys. *MTA*, 16(5) :913–921, May 1985. ISSN 1543-1940. doi : 10.1007/bf02814843. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02814843.

[120] N. Hashimoto, S. Sakuraya, J. Tanimoto, and S. Ohnuki. Effect of impurities on vacancy migration energy in fe-based alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 445(1-3) :224–226, Feb 2014. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.11.021. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.021.

[121] J.W. Haus and K.W. Kehr. A generalization of random walk models to correlations over two jumps. *Solid State Communications*, 26(11) :753–755, Jun 1978. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/0038-1098(78)90735-4. URL http://dx.doi.org/10.1016/0038-1098(78)90735-4.

[122] J.W. Haus and K.W. Kehr. Random walk model with correlated jumps : Self-correlation function and frequency-dependent diffusion coefficient. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 40 (12) :1019–1025, Jan 1979. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(79)90133-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(79)90133-1.

[123] P. Hautojärvi, J. Johansson, A. Vehanen, J. Yli-Kauppila, and P. Moser. Vacancy-carbon interaction in iron. *Physical Review Letters*, 44(20) :1326–1329, May 1980. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/physrevlett.44.1326. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1326.

[124] P. Hautojärvi, L. Pöllänen, A. Vehanen, and J. Yli-Kauppila. Vacancies and carbon impurities in $\alpha$-iron : Neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 114(2-3) :250–259, Feb 1983. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(83)90264-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(83)90264-7.

[125] Erin Hayward and Chu-Chun Fu. Interplay between hydrogen and vacancies in $\alpha$-fe. *Phys. Rev. B*, 87(17) :174103, May 2013. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.87.174103. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.174103.

[126] C. Henry. Size effects on structure and morphology of free or supported nanoparticles. *Nanomaterials and Nanochemistry*, pages 3–34, 2007. doi : 10.1007/978-3-540-72993-8_1. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_1.

[127] Derek J. Hepburn and Graeme J. Ackland. Metallic-covalent interatomic potential for carbon in iron. *Phys. Rev. B*, 78(16) :165115, Oct 2008. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.78.165115. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.165115.

[128] Conyers Herring. Some theorems on the free energies of crystal surfaces. *Phys. Rev.*, 82(1) :87–93, Apr 1951. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.82.87. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.82.87.

[129] P S Ho and T Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3) :301–348, Mar 1989. ISSN 1361-6633. doi : 10.1088/0034-4885/52/3/002. URL http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/52/3/002.

[130] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.136.b864. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.

[131] Ju-Seop Hong, Wook Jo, Kyung-Jun Ko, Nong Moon Hwang, and Doh-Yeon Kim. Equilibrium shape of nickel crystal. *Philosophical Magazine*, 89(32) :2989–2999, Nov 2009. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430903164598. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430903164598.

[132] R. E. Howard. Random-walk method for calculating correlation factors : Tracer diffusion by divacancy and impurity-vacancy pairs in cubic crystals. *Phys. Rev.*, 144(2) :650–661, Apr 1966. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.144.650. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.144.650.

[133] S.Y. Hu and C.H. Henager Jr. Phase-field simulation of void migration in a temperature gradient. *Acta Materialia*, 58(9) :3230–3237, May 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2010.01.043. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.01.043.

[134] Shenyan Huang, Daniel L. Worthington, Mark Asta, Vidvuds Ozolins, Gautam Ghosh, and Peter K. Liaw. Calculation of impurity diffusivities in $\alpha$-fe using first-principles methods. *Acta Materialia*, 58(6) :1982–1993, Apr 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2009.11.041. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.11.041.

[135] D. Hull and I. L. Mogford. Precipitation and irradiation hardening in iron. *Philosophical Magazine*, 6(64) :535–546, Apr 1961. ISSN 0031-8086. doi : 10.1080/14786436108243330. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786436108243330.

[136] R.W. Hyland, M. Asta, S.M. Foiles, and C.L. Rohrer. Al(f.c.c.) :al3sc(l12) interphase boundary energy calculations. *Acta Materialia*, 46(10) :3667–3678, Jun 1998. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/s1359-6454(98)00039-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00039-1.

[137] V. Irmer and M. Feller-Kniepmeier. On the influence of impurity atoms on self-diffusion in $\alpha$-iron single crystals. *Philosophical Magazine*, 25(6) :1345–1359, Jun 1972. ISSN 0031-8086. doi : 10.1080/14786437208223858. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786437208223858.

[138] E. Ising. Beitrag zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31 :253–258, 1925.

[139] Lars Ismer, Min Sik Park, Anderson Janotti, and Chris G. Van de Walle. Interactions between hydrogen impurities and vacancies in mg and al : A comparative analysis based on density functional theory. *Phys. Rev. B*, 80(18) :184110, Nov 2009. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.80.184110. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184110.

[140] Y.F. Ivanov, V.E. Gromov, and S.V. Konovalov. Electron-beam modification of the pearlite steel. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 34(2A) :219–229, July 2009.

[141] G Jacucci, A Perini, and G Martin. Monte Carlo computation of cluster free energies in the ising model : a test for the validity of the capillarity approximation. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 16(2) :369–383, Feb 1983. ISSN 1361-6447. doi : 10.1088/0305-4470/16/2/019. URL http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/16/2/019.

[142] J. Jagielski, N. Moncoffre, G. Marest, L. Thomé, A. J. Barcz, G. Gawlik, and W. Rosinski. Radiation-induced segregation of nitrogen implanted into iron. *Journal of Applied Physics*, 75 (1) :153, 1994. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.355876. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.355876.

[143] V. Jansson and L. Malerba. Simulation of the nanostructure evolution under irradiation in fe-c alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 443(1-3) :274–285, Nov 2013. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.07.046. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.07.046.

[144] V. Jansson and L. Malerba. Okmc simulations of fe-c systems under irradiation : Sensitivity studies. *Journal of Nuclear Materials*, 452(1-3) :118–124, Sep 2014. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.05.011. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.05.011.

[145] V. Jansson, M. Chiapetto, and L. Malerba. The nanostructure evolution in fe-c systems under irradiation at 560k. *Journal of Nuclear Materials*, 442(1-3) :341–349, Nov 2013. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.09.017. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.017.

[146] D. E. Jiang and Emily A. Carter. Carbon atom adsorption on and diffusion into fe(110) and fe(100) from first principles. *Phys. Rev. B*, 71(4) :045402, Jan 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.71.045402. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045402.

[147] Yong Jiang, John R. Smith, and G. R. Odette. Formation of y-ti-o nanoclusters in nanostructured ferritic alloys : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 79(6) :064103, Feb 2009. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.79.064103. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.064103.

[148] Wook Jo, Doh-Yeon Kim, and Nong-Moon Hwang. Effect of interface structure on the microstructural evolution of ceramics. *J American Ceramic Society*, 89(8) :2369–2380, Aug 2006. ISSN 1551-2916. doi : 10.1111/j.1551-2916.2006.01160.x. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01160.x.

[149] R. A. Johnson. Interstitials and vacancies in $\alpha$ iron. *Phys. Rev.*, 134(5A) :A1329–A1336, Jun 1964. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.134.a1329. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1329.

[150] R. A. Johnson. Kinetic study of vacancy clustering and annealing in metals. *Phys. Rev.*, 174(3) : 684–690, Oct 1968. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.174.684. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.174.684.

[151] Roy L. Johnston. Evolving better nanoparticles : Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, (22) :4193, 2003. ISSN 1477-9234. doi : 10.1039/b305686d. URL http://dx.doi.org/10.1039/B305686D.

[152] T. Jourdan and J.-P. Crocombette. A variable-gap model for calculating free energies of helium bubbles in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 418(1-3) :98–105, Nov 2011. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.07.019. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.07.019.

[153] T. Jourdan, J.-L. Bocquet, and F. Soisson. Modeling homogeneous precipitation with an event-based Monte Carlo method : Application to the case of fe-cu. *Acta Materialia*, 58(9) :3295–3302, May 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2010.02.003. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.003.

[154] T Jourdan, Chu Chun Fu, L Joly, J L Bocquet, M J Caturla, and F Willaime. Direct simulation of resistivity recovery experiments in carbon-doped $\alpha$-iron. *Phys. Scr.*, T145 :014049, Dec 2011. ISSN 1402-4896. doi : 10.1088/0031-8949/2011/t145/014049. URL http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/2011/T145/014049.

[155] Mukul Kabir, Timothy T. Lau, Xi Lin, Sidney Yip, and Krystyn J. Van Vliet. Effects of vacancy-solute clusters on diffusivity in metastable fe-c alloys. *Phys. Rev. B*, 82(13) :134112, Oct 2010. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.82.134112. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134112.

[156] Amy Kaczmarowski, Shujiang Yang, Izabela Szlufarska, and Dane Morgan. Genetic algorithm optimization of defect clusters in crystalline materials. *Computational Materials Science*, 98 : 234–244, Feb 2015. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2014.10.062. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.062.

[157] Dmytro Kandaskalov, Claude Mijoule, and Damien Connétable. Study of multivacancies in alpha fe. *Journal of Nuclear Materials*, 441(1-3) :168–177, Oct 2013. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.05.030. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.030.

[158] D. Kashchiev. *Nucleation*. Elsevier Science, 2000. ISBN 9780080537832. URL https://books.google.fr/books?id=beLcgIp-p6EC.

[159] M.Jeannette Kelley. Two models for edge energy and their effects on edge and surface energy-minimizing shapes. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(9) :1493–1496, Nov 1995. ISSN 0956-716X. doi : 10.1016/0956-716x(95)00419-v. URL http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(95)00419-V.

[160] A.G. Khachaturyan. *Theory of Structural Transformations in Solids*. Dover Books on Engineering Series. Dover Publications, 2008. ISBN 9780486462806. URL https://books.google.fr/books?id=taIlAQAAQBAJ.

[161] R. Kikuchi. The path probability method. *Supplement of the Progress of Theoretical Physics*, 35 : 1–64, 1966.

[162] Ryoichi Kikuchi. A theory of cooperative phenomena. *Phys. Rev.*, 81(6) :988–1003, Mar 1951. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.81.988. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.81.988.

[163] Ryoichi Kikuchi. Substitutional diffusion in an ordered system. *The Journal of Chemical Physics*, 51(1) :161, 1969. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1671704. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1671704.

[164] S M Kim and W J L Buyers. Vacancy formation energy in iron by positron annihilation. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 8(5) :L103–L108, May 1978. ISSN 0305-4608. doi : 10.1088/0305-4608/8/5/001. URL http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/8/5/001.

[165] E.O. Kirkendall. Diffusion of zinc in alpha brass. *Trans. AIME*, 147 :130–142, 1942.

[166] H. Kishimoto, K. Yutani, R. Kasada, O. Hashitomi, and A. Kimura. Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 367-370 :179–184, Aug 2007. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2007.03.149. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.03.149.

[167] H. Kishimoto, R. Kasada, O. Hashitomi, and A. Kimura. Stability of y-ti complex oxides in fe-16cr-0.1ti ods ferritic steel before and after heavy-ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 386-388 :533–536, Apr 2009. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2008.12.169. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.12.169.

[168] T. Klymko and M. H. F. Sluiter. Computing solubility products using ab initio methods. *J Mater Sci*, 47(21) :7601–7614, Jun 2012. ISSN 1573-4803. doi : 10.1007/s10853-012-6590-0. URL http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6590-0.

[169] A.F. Kohan, P.D. Tepesch, G. Ceder, and C. Wolverton. Computation of alloy phase diagrams at low temperatures. *Computational Materials Science*, 9(3-4) :389–396, Jan 1998. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/s0927-0256(97)00168-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00168-7.

[170] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A) :A1133–A1138, Nov 1965. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.140.a1133. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.

[171] M. Koiwa. Trapping effect in diffusion of interstitial impuritl atoms in b.c.c. lattices. *Acta Metallurgica*, 22(10) :1259–1268, Oct 1974. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(74)90139-4. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(74)90139-4.

[172] Masahiro Koiwa and Shunya Ishioka. Integral methods in the calculation of correlation factors for impurity diffusion. *Philosophical Magazine A*, 47(6) :927–938, Jun 1983. ISSN 1460-6992. doi : 10.1080/01418618308243130. URL http://dx.doi.org/10.1080/01418618308243130.

[173] C. Köstler, F. Faupel, and T. Hehenkamp. Carbon-vacancy binding in ni-c alloys. *Scripta Metallurgica*, 20 :1755–1759, 1986.

[174] V. Krsjak, Z. Szaraz, and P. Hähner. Positron annihilation lifetime study of oxide dispersion strengthened steels. *Journal of Nuclear Materials*, 428(1-3) :160–164, Sep 2012. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.11.058. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.11.058.

[175] V. Kuksenko, C. Pareige, and P. Pareige. Intra granular precipitation and grain boundary segregation under neutron irradiation in a low purity fe-cr based alloy. *Journal of Nuclear Materials*, 425(1-3) :125–129, Jun 2012. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.10.031. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.10.031.

[176] D.P. Landau and K. Binder. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2005. ISBN 9780521842389. URL https://books.google.fr/books?id=HbxQxS7tHiYC.

[177] Timothy T. Lau, Clemens J. Först, Xi Lin, Julian D. Gale, Sidney Yip, and Krystyn J. Van Vliet. Many-body potential for point defect clusters in fe-c alloys. *Physical Review Letters*, 98(21) : 215501, May 2007. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.98.215501. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.215501.

[178] M.Yu. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, and S.L. Dudarev. Cluster expansion models for fe-cr alloys, the prototype materials for a fusion power plant. *Computational Materials Science*, 49(4) :S199–S203, Oct 2010. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2010.04.033. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.04.033.

[179] Y. Le Bouar, A. Loiseau, and A. Finel. Origin of the complex wetting behavior in co-pt alloys. *Phys. Rev. B*, 68(22) :224203, Dec 2003. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.68.224203. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224203.

[180] A. D. Le Claire and A. B. Lidiard. Liii. correlation effects in diffusion in crystals. *Philosophical Magazine*, 1(6) :518–527, Jun 1956. ISSN 0031-8086. doi : 10.1080/14786435608238133. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786435608238133.

[181] A.D. Le Claire. *Chap. 5 : Correlation effects in diffusion in solids*. Academic Press, New York and London, 1970.

[182] A.D. Le Claire. Solute diffusion in dilute alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70 :70–96, Feb 1978. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(78)90237-4. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(78)90237-4.

[183] W. Lenz. Beiträge zum verständnis der magnetischen eigenschaften in festen körpern. *Physikalische Zeitschrift*, 21 :613–615, 1920.

[184] M-L. Lescoat, J. Ribis, A. Gentils, O. Kaïtasov, Y. de Carlan, and A. Legris. In situ tem study of the stability of nano-oxides in ods steels under ion-irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 428(1-3) :176–182, Sep 2012. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.12.009. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.12.009.

[185] W.C Leslie. The quench-ageing of low-carbon iron and iron-manganese alloys an electron transmission study. *Acta Metallurgica*, 9(11) :1004–1022, Nov 1961. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(61)90244-9. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(61)90244-9.

[186] W.C. Leslie. *The physical metallurgy of steels*. Materials Science and Engineering Series. Hempisphere Pub. Corp., 1981. ISBN 9780070377806. URL https://books.google.fr/books?id=Q45TAAAAMAAJ.

[187] W.C Leslie, R.M Fisher, and N Sen. Morphology and crystal structure of carbides precipitated from solid solution in alpha iron. *Acta Metallurgica*, 7(9) :632–644, Sep 1959. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(59)90133-6. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(59)90133-6.

[188] M. Levesque. *Démixtion et ségrégation superficielle dans les alliages Fer-Chrome*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2010.

[189] Yulan Li, Shenyang Hu, Xin Sun, Fei Gao, Charles H. Henager, and Mohammad Khaleel. Phase-field modeling of void migration and growth kinetics in materials under irradiation and temperature field. *Journal of Nuclear Materials*, 407(2) :119–125, Dec 2010. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.09.048. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.09.048.

[190] A.B. Lidiard. Cxxxiii. impurity diffusion in crystals (mainly ionic crystals with the sodium chloride structure). *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 46(382) :1218–1237, Nov 1955. ISSN 1941-5990. doi : 10.1080/14786441108520633. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786441108520633.

[191] Peitao Liu, Weiwei Xing, Xiyue Cheng, Dianzhong Li, Yiyi Li, and Xing-Qiu Chen. Effects of dilute substitutional solutes on interstitial carbon in $\alpha$-fe : Interactions and associated carbon

diffusion from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 90(2) :024103, Jul 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.024103. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.024103.

[192] Yue-Lin Liu, Hong-Bo Zhou, Ying Zhang, Guang-Hong Lu, and Guang-Nan Luo. Interaction of c with vacancy in w : A first-principles study. *Computational Materials Science*, 50(11) : 3213–3217, Oct 2011. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2011.06.003. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.06.003.

[193] Yue-Lin Liu, Hong-Bo Zhou, Ying Zhang, and Chen Duan. Point defect concentrations of impurity carbon in tungsten. *Computational Materials Science*, 62 :282–284, Sep 2012. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2012.05.012. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.05.012.

[194] W.M. Lomer. *Vacancies and other point defects in metals and alloys*. Institute of Metals, London, 1958. URL https://books.google.fr/books?id=ooFTAAAAMAAJ.

[195] G. Lucas and R. Schäublin. Vibrational contributions to the stability of point defects in bcc iron : A first-principles study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(18) :3009–3012, Sep 2009. ISSN 0168-583X. doi : 10.1016/j.nimb.2009.06.110. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2009.06.110.

[196] J. Major, K. Fuürderer, and D. Herlach. Furnace for high-temperature muon-spin-rotation measurements. *Review of Scientific Instruments*, 56(7) :1428, 1985. ISSN 0034-6748. doi : 10.1063/1.1138498. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1138498.

[197] John R. Manning. Correlation factors for diffusion in nondilute alloys. *Phys. Rev. B*, 4(4) :1111–1121, Aug 1971. ISSN 0556-2805. doi : 10.1103/physrevb.4.1111. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.4.1111.

[198] J.R Manning. Diffusion and the kirkendall shift in binary alloys. *Acta Metallurgica*, 15(5) :817–826, May 1967. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(67)90363-x. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(67)90363-X.

[199] L.K. Mansur. Effective diffusion coefficients of point defects in impure materials. *Acta Metallurgica*, 29(2) :375–381, Feb 1981. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(81)90163-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(81)90163-2.

[200] Marcelo M. Mariscal, J. Jesús Velázquez-Salazar, and Miguel Jose Yacaman. Growth mechanism of nanoparticles : theoretical calculations and experimental results. *CrystEngComm*, 14(2) :544–549, 2012. ISSN 1466-8033. doi : 10.1039/c1ce05602f. URL http://dx.doi.org/10.1039/C1CE05602F.

[201] L.D. Marks. Particle size effects on wulff constructions. *Surface Science*, 150(2) :358–366, Feb 1985. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(85)90652-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)90652-1.

[202] Emmanuelle A. Marquis, Rong Hu, and Thomas Rousseau. A systematic approach for the study of radiation-induced segregation/depletion at grain boundaries in steels. *Journal of Nuclear Materials*, 413(1) :1–4, Jun 2011. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.03.023. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.023.

[203] G. Martin. *Solid State Phase Tranformation in Metals and Alloys*, chapter The theories of unmixing kinetics of solid solutions, pages 337–406. Les Éditions de Physique, Orsay, 1978.

[204] C. Matano. *Japan. J. Phys.*, 8 :109, 1933.

[205] H. Matsui, S. Takehana, and M.W. Guinan. Resistivity recovery in high purity iron after fission- and fusion- neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 155-157 :1284–1289, Jul 1988. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(88)90512-0. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(88)90512-0.

[206] H. Matter, J. Winter, and W. Triftshäuser. Phase transformations and vacancy formation energies of transition metals by positron annihilation. *Appl. Phys.*, 20(2) :135–140, Oct 1979. ISSN 1432-0630. doi : 10.1007/bf00885934. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF00885934.

[207] J Mayer and M Fähnle. On the meaning of effective formation energies, entropies and volumes for atomic defects in ordered compounds. *Acta Materialia*, 45(5) :2207–2211, May 1997. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/s1359-6454(96)00334-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00334-5.

[208] R. B. McLellan and Margot L. Wasz. Carbon-vacancy interactions in b.c.c. iron. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 110(2) :421–427, Dec 1988. ISSN 1521-396X. doi : 10.1002/pssa.2211100213. URL http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211100213.

[209] R.B McLellan. The diffusivity of lattice atoms in dilute interstitial solid solutions. *Acta Metallurgica*, 36(8) :1923–1928, Aug 1988. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(88)90294-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(88)90294-5.

[210] Rex B. McLellan. The thermodynamics of interstitial-vacancy interactions in solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(10) :1213–1217, Jan 1988. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(88)90178-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(88)90178-3.

[211] Rex B. McLellan and Margot L. Wasz. The effect of vacancy-interstitial atom interactions on the diffusivity of lattice atoms in binary solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 51(6) :523–531, Jan 1990. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(90)90158-c. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(90)90158-C.

[212] H Mehrer. Tracer diffusion by a divacancy mechanism in b.c.c. lattices. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 3(3) :543–547, Mar 1973. ISSN 0305-4608. doi : 10.1088/0305-4608/3/3/012. URL http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/3/3/012.

[213] H. Mehrer, editor. *Landolt-Börnstein - Volume 26 : Diffusion in Solid Metals*. Springer-Verlag, 1990.

[214] H. Mehrer. *Diffusion in solids*. Springer, 2007.

[215] M. I. Mendelev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, and M. Asta. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Philosophical Magazine*, 83(35) :3977–3994, Dec 2003. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430310001613264. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430310001613264.

[216] J. Merlin, P. Merle, S. Garnier, M. Bouzekri, and M. Soler. Experimental determination of the carbon solubility limit in ferritic steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(6) :1655–1661, Jun 2004. ISSN 1543-1940. doi : 10.1007/s11661-004-0074-z. URL http://dx.doi.org/10.1007/s11661-004-0074-z.

[217] E. Meslin and M. Loyer-Prost. Communication privée.

[218] Luca Messina, Zhongwen Chang, and Pär Olsson. Ab initio modelling of vacancy-solute dragging in dilute irradiated iron-based alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 303 :28–32, May 2013. ISSN 0168-583X. doi : 10.1016/j.nimb.2013.01.049. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.049.

[219] Luca Messina, Maylise Nastar, Thomas Garnier, Christophe Domain, and Pär Olsson. Exact ab initio transport coefficients in bcc fe-x (x=cr,cu,mn,ni,p,si) dilute alloys. *Phys. Rev. B*, 90(10), Sep 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.104203. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.104203.

[220] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6) :1087, 1953. ISSN 0021-9606. doi : 10.1063/1.1699114. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114.

[221] L. K. Moleko, A. R. Allnatt, and E. L. Allnatt. A self-consistent theory of matter transport in a random lattice gas and some simulation results. *Philosophical Magazine A*, 59(1) :141–160, Jan 1989. ISSN 1460-6992. doi : 10.1080/01418618908220335. URL http://dx.doi.org/10.1080/01418618908220335.

[222] S. Moll, T. Jourdan, and H. Lefaix-Jeuland. Direct observation of interstitial dislocation loop coarsening in $\alpha$-iron. *Physical Review Letters*, 111(1) :015503, Jul 2013. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.111.015503. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.015503.

[223] M. Mondino and A. Seeger. On the interaction of foreign interstitial atoms with vacancies in $\alpha$-fe and group-v transition metals. *Scripta Metallurgica*, 11(9) :817–823, Sep 1977. ISSN 0036-9748. doi : 10.1016/0036-9748(77)90081-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(77)90081-3.

[224] I. Monnet, P. Dubuisson, Y. Serruys, M.O. Ruault, O. Kaïtasov, and B. Jouffrey. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 335(3) :311–321, Dec 2004. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2004.05.018. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.05.018.

[225] G. L. Montet. Integral methods in the calculation of correlation factors in diffusion. *Phys. Rev. B*, 7(2) :650–662, Jan 1973. ISSN 0556-2805. doi : 10.1103/physrevb.7.650. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.7.650.

[226] William W. Mullins and Gregory S. Rohrer. Nucleation barrier for volume-conserving shape changes of faceted crystals. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1) :214–16, Jan 2000. ISSN 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01173.x. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01173.x.

[227] 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, Nov 2005. ISSN 1478-6443. doi : 10.1080/14786430500228390. URL http://dx.doi.org/10.1080/14786430500228390.

[228] M Nastar. *Une thÃ©orie atomique de la diffusion dans les alliages - MÃ©moire d'Habilitation Ã  Diriger des Recherches*. PhD thesis, Université Paris-Sud XI Orsay, 2010.

[229] M. Nastar. Atomic diffusion theory challenging the cahn-hilliard method. *Phys. Rev. B*, 90(14), Oct 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.144101. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144101.

[230] M. Nastar and F. Soisson. Atomistic modeling of phase transformations : Point-defect concentrations and the time-scale problem. *Phys. Rev. B*, 86(22), Dec 2012. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.86.220102. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.220102.

[231] M. Nastar and F. Soisson. Radiation-induced segregation. *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 471–496, 2012. doi : 10.1016/b978-0-08-056033-5.00035-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00035-5.

[232] 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. *Philosophical Magazine A*, 80(1) :155–184, Jan 2000. ISSN 1460-6992. doi : 10.1080/01418610008212047. URL http://dx.doi.org/10.1080/01418610008212047.

[233] Maylise Nastar and Vincent Barbe. A self-consistent mean field theory for diffusion in alloys. *Faraday Discuss.*, 134 :331–342, 2007. ISSN 1364-5498. doi : 10.1039/b605834e. URL http://dx.doi.org/10.1039/b605834e.

[234] R.S. Nelson, J.A. Hudson, and D.J. Mazey. The stability of precipitates in an irradiation environment. *Journal of Nuclear Materials*, 44(3) :318–330, Sep 1972. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(72)90043-8. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(72)90043-8.

[235] F. A. Nichols and W. W. Mullins. Morphological changes of a surface of revolution due to capillarity-induced surface diffusion. *Journal of Applied Physics*, 36(6) :1826, 1965. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.1714360. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1714360.

[236] Alexander L. Nikolaev and Tatiana E. Kurennykh. On the interaction between radiation-induced defects and foreign interstitial atoms in $\alpha$-iron. *Journal of Nuclear Materials*, 414(3) :374–381,

Jul 2011. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2011.04.061. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.04.061.

[237] Toshiharu Ohnuma, Naoki Soneda, and Misako Iwasawa. First-principles calculations of vacancy-solute element interactions in body-centered cubic iron. *Acta Materialia*, 57(20) :5947–5955, Dec 2009. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2009.08.020. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.08.020.

[238] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.*, 37(4) :405–426, Feb 1931. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.37.405. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.37.405.

[239] Lars Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.*, 38(12) :2265–2279, Dec 1931. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.38.2265. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.38.2265.

[240] N.I. Papanicolaou and H. Chamati. Diffusion of a vacancy on fe(100) : A molecular-dynamics study. *Computational Materials Science*, 44(4) :1366–1370, Feb 2009. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2008.09.006. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.09.006.

[241] J. M. Papazian and D. N. Besherb. Grain boundary segregation of carbon in iron. *Metallurgical Transactions*, 2(2) :497–503, Feb 1971. ISSN 1543-1916. doi : 10.1007/bf02663340. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02663340.

[242] P. Pareige, M.K. Miller, R.E. Stoller, D.T. Hoelzer, E. Cadel, and B. Radiguet. Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 360(2) :136–142, Feb 2007. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2006.09.011. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.09.011.

[243] A. T. Paxton and C. Elsässer. Analysis of a carbon dimer bound to a vacancy in iron using density functional theory and a tight binding model. *Phys. Rev. B*, 87(22) :224110, Jun 2013. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.87.224110. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.87.224110.

[244] Michel Perez and Alexis Deschamps. Microscopic modelling of simultaneous two-phase precipitation : application to carbide precipitation in low-carbon steels. *Materials Science and Engineering : A*, 360(1-2) :214–219, Nov 2003. ISSN 0921-5093. doi : 10.1016/s0921-5093(03)00431-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00431-3.

[245] A. Perini, G. Jacucci, and G. Martin. Cluster free energy in the simple-cubic ising model. *Phys. Rev. B*, 29(5) :2689–2697, Mar 1984. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/physrevb.29.2689. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.2689.

[246] L.J. Perryman and P.J. Goodhew. A description of the migration and growth of cavities. *Acta Metallurgica*, 36(10) :2685–2692, Oct 1988. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(88)90115-0. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(88)90115-0.

[247] R. Pfandzelter, T. Igel, and H. Winter. Real-time study of nucleation, growth, and ripening during fe/fe(100) homoepitaxy using ion scattering. *Phys. Rev. B*, 62(4) :R2299–R2302, Jul 2000. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.62.r2299. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.R2299.

[248] V.A Phillips. New evidence for segregation at grain boundaries, subgrain boundaries and dislocations in dilute iron-carbon-nitrogen alloys. *Acta Metallurgica*, 11(10) :1139–1150, Oct 1963. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(63)90041-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(63)90041-5.

[249] M. Piette, G. Terwagne, W. Möller, and F. Bodart. Nitrogen implantation into metals : a numerical model to explain the high temperature shape of the nitrogen depth profile. *Materials Science and Engineering : B*, 2(1-3) :189–194, Feb 1989. ISSN 0921-5107. doi : 10.1016/0921-5107(89)90095-0. URL http://dx.doi.org/10.1016/0921-5107(89)90095-0.

[250] S. Pogatscher, H. Antrekowitsch, M. Werinos, F. Moszner, S. S. A. Gerstl, M. F. Francis, W. A. Curtin, J. F. Löffler, and P. J. Uggowitzer. Diffusion on demand to control precipitation aging : Application to al-mg-si alloys. *Physical Review Letters*, 112(22), Jun 2014. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.112.225701. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.225701.

[251] M. Posselt. Importance of configurational contributions to the free energy of nanoclusters. *AIP Advances*, 3(7) :072137, 2013. ISSN 2158-3226. doi : 10.1063/1.4817590. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.4817590.

[252] N. Pottier. *Physique statistique hors d'équilibre : processus irréversibles linéaires*. Savoirs actuels. EDP Sciences, 2007. ISBN 9782868839343. URL http://books.google.fr/books?id=0Y3JzcPOqu0C.

[253] E. Ringe, R. P. Van Duyne, and L. D. Marks. Wulff construction for alloy nanoparticles. *Nano Lett.*, 11(8) :3399–3403, Aug 2011. ISSN 1530-6992. doi : 10.1021/nl2018146. URL http://dx.doi.org/10.1021/nl2018146.

[254] Gregory S. Rohrer, C. Lane Rohrer, and William W. Mullins. Nucleation energy barriers for volume-conserving shape changes of crystals with nonequilibrium morphologies. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9) :2099–2104, Sep 2001. ISSN 1551-2916. doi : 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00965.x. URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00965.x.

[255] A. V. Ruban. Self-trapping of carbon atoms in $\alpha$'-fe during the martensitic transformation : A qualitative picture from ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 90(14) :144106, Oct 2014. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.90.144106. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144106.

[256] Lee Ruch, Djordijije R. Sain, Helen L. Yeh, and L.A. Girifalco. Analysis of diffusion in ferromagnets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 37(7) :649–653, Jan 1976. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(76)90001-9. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(76)90001-9.

[257] Kenneth C. Russell. The theory of phase stability under irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 83(1) :176–185, Aug 1979. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/0022-3115(79)90603-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3115(79)90603-2.

[258] Hajime Saitoh, Kohsaku Ushioda, Naoki Yoshinaga, and Wataru Yamada. Influence of substitutional atoms on the solubility limit of carbon in bcc iron. *Scripta Materialia*, 65(10) : 887–890, Nov 2011. ISSN 1359-6462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2011.07.057. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.057.

[259] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias. *Phys. A*, 128 :334, 1984.

[260] Nils Sandberg, Krister O. E. Henriksson, and Jan Wallenius. Carbon impurity dissolution and migration in bcc fe-cr : First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 78(9), Sep 2008. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.78.094110. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.094110.

[261] Hiroshi Sato and Ryoichi Kikuchi. Theory of many-body diffusion by the path-probability method : Conversion from ensemble averaging to time averaging. *Phys. Rev. B*, 28(2) :648–664, Jul 1983. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/physrevb.28.648. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.28.648.

[262] X. Sauvage, W. Lefebvre, C. Genevois, S. Ohsaki, and K. Hono. Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the investigation of steels nanostructured by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 60(12) :1056–1061, Jun 2009. ISSN 1359-6462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2009.02.019. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.02.019.

[263] H.-E. Schaefer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, and J. Diehl. Vacancy formation in iron investigated by positron annihilation in thermal equilibrium. *Scripta Metallurgica*, 11 (9) :803–809, Sep 1977. ISSN 0036-9748. doi : 10.1016/0036-9748(77)90079-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(77)90079-5.

[264] M. Schoijet and L.A. Girifalco. Diffusion in the face centered cubic ordered alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(3) :497–508, Mar 1968. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(68)90126-1. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(68)90126-1.

[265] T. Schuler, C. Barouh, M. Nastar, and C. C. Fu. Equilibrium vacancy concentration driven by undetectable impurities. *Physical Review Letters*, In press, 2015.

[266] Richard L. Schwoebel. Step motion on crystal surfaces. *Journal of Applied Physics*, 37(10) : 3682, 1966. ISSN 0021-8979. doi : 10.1063/1.1707904. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1707904.

[267] E Seebauer. Estimating surface diffusion coefficients. *Progress in Surface Science*, 49(3) :265–330, Jul 1995. ISSN 0079-6816. doi : 10.1016/0079-6816(95)00039-2. URL http://dx.doi.org/10.1016/0079-6816(95)00039-2.

[268] A. Seeger. Lattice vacancies in high-purity $\alpha$-iron. *phys. stat. sol. (a)*, 167(2) :289–311, Jun 1998. ISSN 1521-396X. doi : 10.1002/(sici)1521-396x(199806)167:2<289::aid-pssa289>3.0.co;2-v. URL http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199806)167:2<289::AID-PSSA289>3.0.CO;2-V.

[269] O. Seydel, G. Frohberg, and H. Wever. Quenching-in of vacancies in pure $\alpha$-iron. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 144(1) :69–79, Jul 1994. ISSN 1521-396X. doi : 10.1002/pssa.2211440108. URL http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2211440108.

[270] D.N. Shackleton and P.M. Kelly. The crystallography of cementite precipitation in the bainite transformation. *Acta Metallurgica*, 15(6) :979–992, Jun 1967. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(67)90263-5. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(67)90263-5.

[271] S.L. Shang, H.Z. Fang, J. Wang, C.P. Guo, Y. Wang, P.D. Jablonski, Y. Du, and Z.K. Liu. Vacancy mechanism of oxygen diffusivity in bcc fe : A first-principles study. *Corrosion Science*, 83 :94–102, Jun 2014. ISSN 0010-938X. doi : 10.1016/j.corsci.2014.02.009. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.009.

[272] Oleg D. Sherby, Jeffrey Wadsworth, Donald R. Lesuer, and Chol K. Syn. Revisiting the structure of martensite in iron-carbon steels. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 49(9) :2016–2027, 2008. ISSN 1345-9678. doi : 10.2320/matertrans.mra2007338. URL http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MRA2007338.

[273] R. Sifferlen. On the subject of the insolubility of oxygen in zone-refined alpha iron. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 247 :1608–1611, 1958.

[274] R. O. Simmons and R. W. Balluffi. Measurements of equilibrium vacancy concentrations in aluminum. *Phys. Rev.*, 117(1) :52–61, Jan 1960. ISSN 0031-899X. doi : 10.1103/physrev.117.52. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.117.52.

[275] C. W. Sinclair, M. Perez, R. G. A. Veiga, and A. Weck. Molecular dynamics study of the ordering of carbon in highly supersaturated $\alpha$-fe. *Phys. Rev. B*, 81(22) :224204, Jun 2010. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.81.224204. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.224204.

[276] Marcel Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe. Prediction of matrix-precipitate interfacial free energies : Application to al- $al_3$li. *Phys. Rev. B*, 54(15) :10381–10384, Oct 1996. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.54.10381. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.10381.

[277] 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(1) :203–214, Jul 2000. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.62.203. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.62.203.

[278] Frédéric Soisson and Chu-Chun 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. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.76.214102. URL http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.76.214102.

[279] Joseph A. Stroscio and D. T. Pierce. Scaling of diffusion-mediated island growth in iron-on-iron homoepitaxy. *Phys. Rev. B*, 49(12) :8522–8525, Mar 1994. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.49.8522. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.8522.

[280] Joseph A. Stroscio, D. T. Pierce, and R. A. Dragoset. Homoepitaxial growth of iron and a real space view of reflection-high-energy-electron diffraction. *Physical Review Letters*, 70(23) :3615–3618, Jun 1993. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/physrevlett.70.3615. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.3615.

[281] Hidehiko Sugimoto and Yuh Fukai. Hydrogen-induced superabundant vacancy formation in bcc fe : Monte Carlo simulation. *Acta Materialia*, 67 :418–429, Apr 2014. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2013.12.041. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.12.041.

[282] B Sundman. An assessment of the fe-o system. *JPE*, 12(2) :127–140, Apr 1991. ISSN 1054-9714. doi : 10.1007/bf02645709. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02645709.

[283] B.E Sundquist. A direct determination of the anisotropy of the surface free energy of solid gold, silver, copper, nickel, and alpha and gamma iron. *Acta Metallurgica*, 12(1) :67–86, Jan 1964. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(64)90055-0. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90055-0.

[284] J.H. Swisher and E.T. Turkdogan. Solubility, permeability and diffusivity of oxygen in solid iron. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 239 :426–431, 1967.

[285] M. F. Sykes. Derivation of low-temperature expansions for ising model. ii. general theory. *Journal of Mathematical Physics*, 14(8) :1060, 1973. ISSN 0022-2488. doi : 10.1063/1.1666437. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1666437.

[286] M F Sykes and M G Watts. Derivation of low-temperature series expansions for the ising model with triplet interactions on the plane triangular lattice. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 8(9) :1469–1479, Sep 1975. ISSN 1361-6447. doi : 10.1088/0305-4470/8/9/016. URL http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/8/9/016.

[287] M. F. Sykes, J. W. Essam, and D. S. Gaunt. Derivation of low-temperature expansions for the ising model of a ferromagnet and an antiferromagnet. *Journal of Mathematical Physics*, 6(2) :283, 1965. ISSN 0022-2488. doi : 10.1063/1.1704279. URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1704279.

[288] S. Takaki, J. Fuss, H. Kuglers, U. Dedek, and H. Schultz. The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation. *Radiation Effects*, 79(1-4) : 87–122, Jan 1983. ISSN 0033-7579. doi : 10.1080/00337578308207398. URL http://dx.doi.org/10.1080/00337578308207398.

[289] Xiaochao Tan, Jicheng Zhou, and Yinqiao Peng. First-principles study of oxygen adsorption on fe(110) surface. *Applied Surface Science*, 258(22) :8484–8491, Sep 2012. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2012.04.162. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.162.

[290] Dome Tanguy, Yu Wang, and Damien Connńable. Stability of vacancy-hydrogen clusters in nickel from first-principles calculations. *Acta Materialia*, 78 :135–143, Oct 2014. ISSN 1359-6454.

doi : 10.1016/j.actamat.2014.06.021. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.06.021.

[291] K TAPASA, A BARASHEV, D BACON, and Y OSETSKY. Computer simulation of carbon diffusion and vacancy-carbon interaction in $\alpha$-iron. *Acta Materialia*, 55(1) :1–11, Jan 2007. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2006.05.029. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.05.029.

[292] G. Tauber and H. J. Grabke. Grain boundary segregation of sulfur, nitrogen, and carbon in $\alpha$-iron. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 82(3) :298–302, Mar 1978. ISSN 0005-9021. doi : 10.1002/bbpc.197800042. URL http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.197800042.

[293] D Terentyev, G Bonny, A Bakaev, and D Van Neck. On the thermal stability of vacancy-carbon complexes in alpha iron. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24(38) :385401, Aug 2012. ISSN 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/24/38/385401. URL http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/38/385401.

[294] D. Terentyev, K. Heinola, A. Bakaev, and E.E. Zhurkin. Carbon-vacancy interaction controls lattice damage recovery in iron. *Scripta Materialia*, 86 :9–12, Sep 2014. ISSN 1359-6462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2014.04.003. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.04.003.

[295] Dmitry Terentyev, Napoleón Anento, Anna Serra, Ville Jansson, Hassan Khater, and Giovanni Bonny. Interaction of carbon with vacancy and self-interstitial atom clusters in $\alpha$-iron studied using metallic-covalent interatomic potential. *Journal of Nuclear Materials*, 408(3) :272–284, Jan 2011. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2010.11.053. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.053.

[296] G.K. Tirumalasetty, C.M. Fang, Q. Xu, J. Jansen, J. Sietsma, M.A. van Huis, and H.W. Zandbergen. Novel ultrafine fe(c) precipitates strengthen transformation-induced-plasticity steel. *Acta Materialia*, 60(20) :7160–7168, Dec 2012. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2012.09.025. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.025.

[297] G. Trimarchi, P. Graf, and A. Zunger. Exploring the configurational space of binary alloys : Different sampling for different cell shapes. *Phys. Rev. B*, 74(1) :014204, Jul 2006. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.74.014204. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.014204.

[298] T T Tsong. Experimental studies of the behaviour of single adsorbed atoms on solid surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 51(6) :759–832, Jun 1988. ISSN 1361-6633. doi : 10.1088/0034-4885/51/6/001. URL http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/51/6/001.

[299] T.T. Tsong, Paul Cowan, and Gary Kellogg. Atomic view of surface diffusion with and without a driving force, and atomic interactions. *Thin Solid Films*, 25(1) :97–106, Jan 1975. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/0040-6090(75)90250-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(75)90250-3.

[300] W.R. Tyson and W.A. Miller. Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements. *Surface Science*, 62(1) :267–276, Jan 1977. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(77)90442-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3.

[301] A. Udyansky, J. von Pezold, V. N. Bugaev, M. Friák, and J. Neugebauer. Interplay between long-range elastic and short-range chemical interactions in fe-c martensite formation. *Phys. Rev. B*, 79(22) :224112, Jun 2009. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.79.224112. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.224112.

[302] A. Udyansky, J. von Pezold, A. Dick, and J. Neugebauer. Orientational ordering of interstitial atoms and martensite formation in dilute fe-based solid solutions. *Phys. Rev. B*, 83(18) :184112, May 2011. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.83.184112. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184112.

[303] V.G. Vaks. *JETP Letters*, 63 :471, 1996.

[304] A. Van der Ven and G. Ceder. Vacancies in ordered and disordered binary alloys treated with the cluster expansion. *Phys. Rev. B*, 71(5) :054102, Feb 2005. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.71.054102. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.71.054102.

[305] A. Van der Ven and G. Ceder. First principles calculation of the interdiffusion coefficient in binary alloys. *Physical Review Letters*, 94(4) :045901, Feb 2005. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.94.045901. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.045901.

[306] A. Van der Ven, G. Ceder, M. Asta, and P. D. Tepesch. First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers. *Phys. Rev. B*, 64(18), Oct 2001. ISSN 1095-3795. doi : 10.1103/physrevb.64.184307. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184307.

[307] A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson, J. Yli-Kauppila, and P. Moser. Vacancies and carbon impurities in $\alpha$ - iron : Electron irradiation. *Phys. Rev. B*, 25(2) :762–780, Jan 1982. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/physrevb.25.762. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.25.762.

[308] H. Viefhaus and H.J. Grabke. Oxygen segregation on iron surfaces in equilibrium with fe-feo at 800Â°c. *Surface Science*, 109(1) :1–10, Aug 1981. ISSN 0039-6028. doi : 10.1016/0039-6028(81)90506-9. URL http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(81)90506-9.

[309] George H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2) :121–127, Jan 1957. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(57)90059-8. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(57)90059-8.

[310] G. Vogl, E. Partyka-Jankowska, M. Zajac, and A. I. Chumakov. Diffusion jumps of single atoms into vacancies in an iron monolayer studied by nuclear resonant scattering. *Phys. Rev. B*, 80(11) :115406, Sep 2009. ISSN 1550-235X. doi : 10.1103/physrevb.80.115406. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115406.

[311] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen theorie der brownschen molekularbewegung und der suspensionen. *Annalen der Physik*, 326(14) :756–780, 1906. ISSN 1521-3889. doi : 10.1002/andp.19063261405. URL http://dx.doi.org/10.1002/andp.19063261405.

[312] R.F Vyhnal and S.V Radcliffe. The effect of quench rate on the aging of alpha iron. *Acta Metallurgica*, 20(3) :435–445, Mar 1972. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(72)90038-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(72)90038-7.

[313] H. Wagenblast and A.C. Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(3) :221–227, Mar 1962. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(62)90005-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/0022-3697(62)90005-7.

[314] H Wagenblast, F.E Fujita, and A.C Damask. Kinetics of carbon precipitation in irradiated iron-iv electron microscope observations. *Acta Metallurgica*, 12(4) :347–353, Apr 1964. ISSN 0001-6160. doi : 10.1016/0001-6160(64)90003-3. URL http://dx.doi.org/10.1016/0001-6160(64)90003-3.

[315] Changqing Wang, Yongsheng Zhang, and Yu Jia. Structural stabilities and diffusion of small fe clusters on fe (110) surface : A molecular dynamics study. *Applied Surface Science*, 257(22) : 9329–9334, Sep 2011. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2011.05.054. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.054.

[316] Changqing Wang, Zhen Qin, Yongsheng Zhang, Qiang Sun, and Yu Jia. A molecular dynamics simulation of self-diffusion on fe surfaces. *Applied Surface Science*, 258(10) :4294–4300, Mar 2012. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2011.12.084. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.084.

[317] C.Q. Wang, Y.X. Yang, Y.S. Zhang, and Y. Jia. A single vacancy diffusion near a fe (110) surface : A molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 50(2) :291–294, Dec 2010. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/j.commatsci.2010.08.017. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.08.017.

[318] Fang Wang, Yan Zhang, Jian-Min Zhang, and Ke-Wei Xu. The di-vacancy diffusion in b2-type mo-ta ordered alloy. *Solid State Ionics*, 181(29-30) :1316–1322, Sep 2010. ISSN 0167-2738. doi : 10.1016/j.ssi.2010.07.029. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.029.

[319] Fugao Wang and D. P. Landau. Determining the density of states for classical statistical models : A random walk algorithm to produce a flat histogram. *Phys. Rev. E*, 64(5) :056101, Oct 2001. ISSN 1095-3787. doi : 10.1103/physreve.64.056101. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.64.056101.

[320] Fugao Wang and D. P. Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Physical Review Letters*, 86(10) :2050–2053, Mar 2001. ISSN 1079-7114. doi : 10.1103/physrevlett.86.2050. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.2050.

[321] A. Weck, C. W. Sinclair, C. P. Scott, and C. Maunder. Supersaturated $\alpha$-iron in vapour-deposited fe-c thin films. *J Mater Sci*, 47(19) :6939–6947, Jun 2012. ISSN 1573-4803. doi : 10.1007/s10853-012-6641-6. URL http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6641-6.

[322] M. Weller and J. Diehl. Internal friction studies on reactions of carbon and nitrogen with lattice defects in neutron irradiated iron. *Scripta Metallurgica*, 10(2) :101–105, Feb 1976. ISSN 0036-9748. doi : 10.1016/0036-9748(76)90129-0. URL http://dx.doi.org/10.1016/0036-9748(76)90129-0.

[323] Haohua Wen and C.H. Woo. Temperature dependence of enthalpies and entropies of formation and migration of mono-vacancy in bcc iron. *Journal of Nuclear Materials*, 455(1-3) :31–36, Dec 2014. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2014.03.025. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.025.

[324] Haohua Wen, Pui-Wai Ma, and C.H. Woo. Spin-lattice dynamics study of vacancy formation and migration in ferromagnetic bcc iron. *Journal of Nuclear Materials*, 440(1-3) :428–434, Sep 2013. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2013.05.054. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.054.

[325] Yan-Ni Wen, Jian-Min Zhang, and Ke-Wei Xu. Atomistic simulation of the self-diffusion in fe (111) surface. *Applied Surface Science*, 253(21) :8620–8625, Aug 2007. ISSN 0169-4332. doi : 10.1016/j.apsusc.2007.04.060. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.060.

[326] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger. The fe-n (iron-nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 8(4) :355–377, Aug 1987. ISSN 0197-0216. doi : 10.1007/bf02869273. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02869273.

[327] H.A Wriedt. The fe-o (iron-oxygen) system. *JPE*, 12(2) :170–200, Apr 1991. ISSN 1054-9714. doi : 10.1007/bf02645713. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02645713.

[328] G. Wulff. Zur frage der geschwindigkeit des wachsthums und der aufloesung der krystallflachen. *Z. Kristallogr. Mineral*, 34 :449–530, 1901.

[329] M. Wuttig, J. T. Stanley, and H. K. Birnbaum. Interstitial solute trapping in irradiated and quenched iron. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 27(2) :701–712, 1968. ISSN 1521-3951. doi : 10.1002/pssb.19680270227. URL http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19680270227.

[330] Weizong Xu, Yongfeng Zhang, Guangming Cheng, Weiwei Jian, Paul C. Millett, Carl C. Koch, Suveen N. Mathaudhu, and Yuntian Zhu. In-situ atomic-scale observation of irradiation-induced void formation. *Nature Communications*, 4, Aug 2013. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/ncomms3288. URL http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3288.

[331] Y.S. Yang, J.G. Bae, and C.G. Park. Nanostructure and mechanical properties of heavily cold-drawn steel wires. *Materials Science and Engineering : A*, 508(1-2) :148–155, May 2009. ISSN 0921-5093. doi : 10.1016/j.msea.2008.12.036. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2008.12.036.

[332] P. Yvon and F. Carré. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 385(2) :217–222, Mar 2009. ISSN 0022-3115. doi : 10.1016/j.jnucmat.2008.11.026. URL http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.11.026.

[333] S. Zhang and John Northrup. Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs : Application to ga self-diffusion. *Physical Review Letters*, 67(17) :2339–2342, Oct 1991. ISSN 0031-9007. doi : 10.1103/physrevlett.67.2339. URL http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2339.

[334] Ning Zhong, Xiaodong Wang, Zhenghong Guo, and Yonghua Rong. Orientation relationships between ferrite and cementite by edge-to-edge matching principle. *Journal of Materials Science & Technology*, 27(5) :475–480, Jan 2011. ISSN 1005-0302. doi : 10.1016/s1005-0302(11)60094-7. URL http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60094-7.

[335] S. J. Zinkle and E. H. Lee. Effect of oxygen on vacancy cluster morphology in metals. *Metallurgical Transactions A*, 21(5) :1037–1051, May 1990. ISSN 1543-1940. doi : 10.1007/bf02698236. URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02698236.

# Résumé

La compréhension et la maîtrise des mécanismes qui pilotent le vieillissement des aciers en présence d'une sursaturation de lacunes est un défi dans de nombreux domaines industriels, et particulièrement dans le cas des réacteurs nucléaires. Ces aciers contiennent invariablement des solutés interstitiels en tant qu'éléments d'alliage ou impuretés, et des lacunes ($V$) qui sont des défauts structuraux d'équilibre. Nous avons choisi le système Fe-$V$-$X$ ($X$ = C, N ou O) comme matériau modèle d'un acier ferritique. Au sein de ce système, des amas lacunes-solutés interstitiels sont susceptibles de se former car, malgré les concentrations très faibles de leurs constituants, ces amas présentent une énergie de liaison importante. Dans cette étude, nous avons tout d'abord cherché à calculer les propriétés intrinsèques d'équilibre de ces amas traités individuellement, à la fois leur propriétés thermodynamiques (énergie libre de liaison) et cinétiques (mobilité, taux de dissociation, ainsi que leur lien avec une description continue de la diffusion). Cette caractérisation effectuée à l'échelle atomique a ensuite permis de mettre en évidence différents effets de ces amas sur un système macroscopique contenant simultanément différents types d'amas : augmentation des limites de solubilité des solutés et de la concentration totale des lacunes en solution solide, couplage de flux entre lacunes et solutés, accélération des cinétiques de précipitation des solutés et dissolution des précipités par une stabilisation de la solution solide par les lacunes. Ces résultats ont été obtenus grâce au développement et/ou à l'extension de méthodes analytiques de physique statistique qui décrivent les constituants de ces amas et leurs interactions à l'échelle atomique. Enfin, nous nous sommes également intéressés aux cavités dans le fer-$\alpha$, dont l'étude nécessite une approche différente de celle des petits amas. Entre autres, nous avons étudié les effets d'un réseau discret sur la forme d'équilibre d'une cavité, et décrit différents mécanismes d'évolution de ces objets à l'échelle atomique.



**Mots-clés :** Thermodynamique - Diffusion - Physique statistique - Amas lacunes/solutés interstitiels - Solution solide - Simulations Monte Carlo - Cavité - Fer



# Summary

Understanding and monitoring the aging of steels under vacancy supersaturation is a challenge of great practical interest for many industrial groups, and most of all for those related to nuclear energy. These steels always contain interstitial solutes, either as alloying elements or as impurities, and vacancies ($V$) that are equilibrium structural defects of materials. We have chosen the Fe-$V$-$X$ system ($X$ = C, N or O) as a model system for ferritic steels. Vacancy-solute clusters are likely to form in such systems because, despite the very low concentrations of their components, these cluster show very high attractive bonding. First of all, we have been working on the computation of intrinsic equilibrium properties of individual clusters, both thermodynamic (free binding energies) and kinetic (mobilities, dissociation coefficients, and their relationship with continuum diffusion) properties. Thanks to this atomic-scale characterization procedure, we have been able to highlight various effects of these clusters on a macroscopic system containing different cluster types : increase of solute solubility limits and total vacancy concentrations, flux couplings between interstitial solutes and vacancies, acceleration of solute precipitation kinetics and precipitate dissolution by solid solution stabilization due to vacancies. These results would not have been obtained without the development and/or extension of analytical methods in statistical physics which are able to describe cluster's components and their interactions at the atomic scale. Finally, we have also been working on cavities in $\alpha$-iron, the study of which requires a different approach. Our study highlights the impact of the atomic discrete lattice on the equilibrium shape of cavities, and describes various kinetic mechanisms of these objects at the atomic scale.



**Key words :** Thermodynamics - Diffusion - Statistical mechanics - Vacancy/interstitial solute clusters - Solid solution - Monte Carlo simulations - Cavity - Iron