UNIVERSITE LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR Discipline : Sciences des Matériaux

par

Petrica Gasca

Zirconium – modélisation *ab initio* de la diffusion des défauts ponctuels

Thèse dirigée par Alexandre Legris

Soutenue le 19 novembre 2010

Jury :

Pr. Joseph MorilloDr. Marc HayounDr. Christophe DomainPr. Alexandre Legris

Rapporteur Rapporteur Examinateur Directeur de thèse

Table des matières

1 Introduction

2	Mét	thodes					
	2.1	Calculs <i>ab initio</i>					
		2.1.1	Approximation de Born - Oppenheimer	9			
		2.1.2 Density Functional Theory					
		2.1.3	Fonctionnelles d'échange et de corrélation	11			
			2.1.3.1 Local Density Approximation (LDA)	11			
			2.1.3.2 Generalised Gradient Approximation (GGA) $\ldots \ldots \ldots$	12			
		2.1.4	Equation de Kohn - Sham	12			
		2.1.5	Les bases de fonctions d'onde $\ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	13			
2.1.6Bases d'ondes planes							
		2.1.9 Relaxation des structures					
	2.2	Vienna ab initio package (VASP) 1					
	2.2.1 Validation du choix des points k						
		2.2.2	Pseudopotentiel ultra-doux (USPP)	19			
		2.2.3	Projector Augmented Wave (PAW)	20			
		2.2.4	Nudged Elastic Band (NEB)	20			
	2.3	Conclusion					
9	Dáf	outa n	anctuela dena la Zinconium	กก			
3	Der	Jerauts policitueis dans le zircomum					
	3.1	Introduction					
	3.2	Résultats expérimentaux					

 $\mathbf{5}$

	3.3	La lacune					
	Energie de formation	31					
		3.3.2	Premiers voisins	32			
		3.3.3	Volume de formation	32			
		3.3.4	Conclusion	33			
	3.4	Les dé	fauts auto interstitiels	33			
		3.4.1	Configurations classiques	33			
		3.4.2	Configurations nouvelles	38			
			3.4.2.1 Défaut dd	38			
			3.4.2.2 Défaut $ddp2$	39			
			3.4.2.3 Famille st	39			
		3.4.3	Energie de formation	41			
			3.4.3.1 Potentiel empirique	42			
			3.4.3.2 Calculs <i>ab initio</i>	43			
			3.4.3.3 Influence du pseudopotentiel	45			
			3.4.3.4 Volume ou pression constante	47			
			3.4.3.5 Energie de coupure	48			
		3.4.4	Volume de formation	49			
	3.5	Discus	ssion et conclusion	52			
4	Mol	Mabilitá dos défauts ponctuals					
-	4 1	Introduction 5					
	4.2	Migrat	tion de la lacune	60			
	4.3	 4.2 Migration de la lacune					
	4.4						
	4.5 Principe de calcul du coefficient de diffusion						
	4.6	4.6 Implémentation de l'algorithme Monte Carlo Cinétique					
	4.7						
	4.8						
5	Inte	eractio	n H - amas de lacunes	79			
	5.1	Introduction					
	5.2	Amas	lacunaires	80			

	5.3.1	Energie de liaison	92
	5.3.1	Energie de liaison	92
	5.3.1	Energie de liaison	92
	531	Energie de liaison	92
5.3	Influen	ce de l'hydrogène	92
	5.2.6	Discussion	90
	5.2.5	Effet du volume	88
	0.2.4		01
	594	Comparaison IDA CCA	87
	5.2.3	Discussion 96 - 200 atomes LDA	87
	5.2.2	Energie de formation/liaison	85
	5.2.1	Configurations atomiques	80

Chapitre 1

Introduction

Le Zirconium est le métal de base qui - sous forme d'alliages de type Zircaloy - constitue le crayon combustible des réacteurs à eau sous pression (REP) de la filière nucléaire française, ainsi que des réacteurs nucléaires canadiens entre autres.

Les alliages de Zirconium ont été choisis à cause de leur bonne résistance à la corrosion, de leurs propriétés mécaniques adéquates et de leur transparence vis-à-vis de la radiation neutronique.

Au cours du fonctionnement d'un réacteur, il a été observé un phénomène de déformation sans modification apparente de volume des crayons combustibles. Dans les années 60, on a remarqué qu'après 3-4 cycles de fonctionnement, les crayons en Zircaloy s'allongent de quelques pourcents par rapport à leur longueur initiale.

Ces crayons combustibles étant des tubes de 4 mètres de longueur, 1% d'allongement représente 4 centimètres supplémentaires ce qui induit un risque de flambage des crayons qui peut se produire dans le milieu confiné du réacteur. Pour prendre en compte cette déformation importante, des changements de conception ont du être opérés qui préviennent les risques encourus.

Dans le but de comprendre les phénomènes élémentaires à l'origine de l'élongation, de nombreux programmes de recherche ont été conduits sur les alliages de Zirconium. La structure *hc* (hexagonale compacte), le nombre important d'éléments d'alliage ainsi que la complexité des traitements thermomécaniques subis par le matériau ont rendu très difficile l'interprétation de l'évolution de sa microstructure. Ainsi, les expériences sur les échantillons de Zirconium pur ont été favorisées.

Dans le Zirconium pur, les observations expérimentales semblent être d'accord sur le

fait que l'élongation des gaines est due essentiellement à la formation sous flux neutronique de boucles de dislocations lacunaires dans les plans atomiques denses, c'est-à-dire dans les plans de base de la structure hexagonale. La formation de ces boucles, dans les alliages texturés qui constituent les gaines de combustible (avec un axe c proche de la direction radiale) conduit à une diminution de l'épaisseur des gaines et par conséquent à leur élongation. Les causes de cette formation restent difficiles à expliquer à ce jour.

Pour pouvoir rendre compte de ce phénomène, les mécanismes de migration des défauts ponctuels doivent être d'abord élucidés. Pourtant, la caractérisation des défauts ponctuels reste extrêmement difficile et indirecte par des moyens expérimentaux. Si la lacune est un défaut relativement simple à étudier, les interstitiels se révèlent plus compliqués à mettre en évidence et à caractériser.

En complément des observations expérimentales, les dernières décennies ont vu l'apparition de techniques de simulation numérique des matériaux, notamment à l'échelle atomique. Initialement ces simulations ont fait appel à des potentiels d'interaction simples entre paires d'atomes.

Le développement de techniques numériques a permis une évolution qualitative vers des potentiels d'interaction à N corps, ajustés sur certaines propriétés du matériau. Ces techniques ont permis l'obtention d'un certain nombre d'informations sur les matériaux étudiés. Par contre les résultats obtenus dépendent beaucoup du potentiel et des propriétés sur lesquelles il est ajusté. De ce fait, les résultats sont souvent contradictoires lorsque l'on utilise des potentiels différents censés représenter le même matériau.

L'essor de la puissance de calcul de ces dernières décennies a vu l'apparition de méthodes numériques *ab initio* qui permettent en principe d'étudier les propriétés des matériaux à l'état fondamental grâce à la résolution des équations de la mécanique quantique.

Les méthodes *ab initio* sont capables à l'heure actuelle de décrire des systèmes qui dépassent la centaine d'atomes, avec des résultats très satisfaisants et souvent en bon accord avec les observations expérimentales.

Au cours de ce travail ont été étudiés les défauts ponctuels dans le Zirconium pur avec des techniques *ab initio*, la confrontation aux données expérimentales ayant été conduite à chaque fois que les résultats ont été disponibles. Ce travail s'inscrit dans l'effort de compréhension des mécanismes conduisant à l'allongement des gaines des réacteurs. Le deuxième chapitre présente les lignes générales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est à la base des outils de simulation *ab initio* et du logiciel Vienna ab-initio package (VASP), logiciel utilisé au cours de cette étude.

Le troisième chapitre apporte des informations concernant la formation des auto interstitiels et des lacunes dans la structure hc du Zr. Une revue bibliographique est présentée, concernant surtout les expériences menées pour déterminer les propriétés des défauts ponctuels dans le Zirconium.

Le quatrième chapitre se concentre sur la migration des défauts ponctuels. Cette étude est d'abord conduite en utilisant les calculs *ab initio* pour obtenir les énergies de migration entre différents défauts. Un code Monte Carlo est ensuite développé qui utilise les résultats de l'échelle atomique pour obtenir le coefficient de diffusion du défaut auto interstitiel dans le Zirconium.

Au cours du fonctionnement du réacteur, le Zirconium s'oxyde alors que l'hydrogène de l'eau se réduit et diffuse très vite de la surface vers le volume des alliages de Zirconium. Récemment, la présence d'hydrogène dans les gaines a été associée par l'EPRI (Electric Power Research Institute, organisme de recherche américain) à une accélération de la croissance des gaines.

Ainsi, dans le cinquième chapitre on étudie la formation de petits amas lacunaires contenant jusqu'à cinq lacunes en présence ou non d'un atome d'hydrogène.

Les conclusions et perspectives de ce travail sont présentées dans le dernier chapitre.

Chapitre 2

Méthodes

Dans ce chapitre sont exposés un certain nombre de concepts généraux utiles pour la compréhension de notre étude. Nous n'en donnons qu'un bref aperçu tiré essentiellement de quelques ouvrages de référence [1], [2], [3].

Le développement impressionnant de la puissance de calcul de ces dernières décennies a permis d'envisager des résolutions numériques à des problèmes complexes dans divers domaines et en particulier dans celui de la description de la liaison chimique. Depuis plusieurs décennies, des modèles et des approximations successives ont été développés pour rendre compte de la liaison métallique qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de ce travail.

A l'heure actuelle, il existe de nombreux types de potentiels pour décrire l'interaction entre atomes constituant un métal. Grâce à ces potentiels, il est possible de calculer bon nombre de propriétés d'un système à N atomes telles que les propriétés élastiques, mécaniques, de transport etc, ceci en utilisant des techniques de simulation à l'échelle atomique comme la dynamique moléculaire ou les méthodes stochastiques connues sous l'appellation de méthodes de Monte Carlo. Les potentiels interatomiques décrivent la liaison chimique à l'aide d'interactions de paires pour les plus simples, voire à N corps pour les plus sophistiqués [4], moyennant l'introduction de paramètres ajustables qui permettent en principe de reproduire les propriétés visées. Bien que très utiles, les modèles à N corps demeurent néanmoins peu transférables dans le sens qu'ils peuvent difficilement décrire de façon précise l'énergie des configurations atomiques éloignées de celles sur lesquelles ils ont été ajustés.

Ces limitations ont poussé la communauté de la science des matériaux à se tourner de plus en plus vers l'utilisation de techniques de modélisation dites *ab initio*, qui se sont développées au cours des dernières décennies et qui tentent de résoudre l'équation de Schrödinger en faisant appel au plus petit nombre possible de paramètres ajustables. A la différence des méthodes empiriques, ces méthodes prennent en compte explicitement la structure électronique du matériau.

Le prix à payer pour cette description plus juste des interactions est une augmentation significative du temps de calcul. De ce fait, seulement un nombre limité d'atomes peut être traité dans chaque simulation, et à l'heure actuelle on peut décrire couramment entre cent et deux cent atomes.

2.1 Calculs *ab initio*

Les calculs de mécanique quantique reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation permet de décrire de manière détaillée les degrés de liberté électroniques et des noyaux atomiques et ainsi obtenir un certain nombre d'informations sur les propriétés physiques et chimiques (énergétiques, mécaniques, de structure, etc), ceci pour une large gamme de matériaux.

L'équation de Schrödinger à l'état stationnaire pour un système multi-atomique se présente sous la forme suivante :

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

où Ψ représente la fonction d'onde multiélectronique du système paramétrée par les positions des atomes, E est l'énergie du système et H est l'operateur Hamiltonien.

L'Hamiltonien peut s'écrire sous la forme :

$$H = T_n + T_e + V_{nn} + V_{en} + V_{ee}$$
(2.2)

où T_n décrit l'énergie cinétique des noyaux composant le système, T_e l'énergie cinétique des électrons du système, V_{nn} l'interaction coulombienne noyau - noyau, V_{en} l'interaction coulombienne électron - noyau et V_{ee} est, pour finir, l'interaction coulombienne électron - électron. Cette équation est impossible à résoudre au-delà d'un système composé de deux noyaux et un électron sans faire intervenir quelques approximations.

2.1.1 Approximation de Born - Oppenheimer

Cette approximation, appelée aussi approximation adiabatique, sépare les variables des particules qui évoluent rapidement (électrons) de celles qui évoluent lentement (noyaux).

Les électrons ont une vitesse beaucoup plus grande que les noyaux, et une masse environ 5 ordres de grandeur plus petite. A l'état fondamental, on peut alors résoudre les équations des électrons en supposant les noyaux immobiles.

De ce fait, l'hamiltonien total peut être séparé en deux parties : un hamiltonien effectif correspondant aux ions et un hamiltonien correspondant aux électrons. Les électrons interagissant fortement les uns avec les autres, leur déplacement est ainsi corrélé. Pour traiter la corrélation, d'autres approximations sont nécessaires. Deux grands types d'approches sont alors disponibles : la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory ou DFT).

La première, bien que plus précise, requiert à l'heure actuelle une puissance de calcul importante et ne peut être utilisée que pour décrire des systèmes contenant au plus quelques atomes voire quelques dizaines d'atomes seulement. Pour pouvoir étudier des systèmes métalliques de taille raisonnable, de quelques centaines d'atomes, on utilise la DFT.

2.1.2 Density Functional Theory

Cette méthode réduit l'étude d'un système multi électronique à celui d'un système composé d'électrons individuels en interaction avec le champ moyen généré par les autres électrons. De plus, on décrit le système à l'état fondamental à l'aide de la densité électronique et non plus grâce à une fonction d'onde.

La DFT est basée sur deux théorèmes démontrés par Walter Kohn, prix Nobel de physique en 1998 pour ses travaux [5]. Le premier affirme que l'énergie E à l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe V_{ext} est une fonction unique de la densité électronique ρ . On passe ainsi d'un problème à N électrons (décrits à l'aide d'une fonction d'onde multiélectronique) repérés par 3N coordonnées d'espace, à un problème faisant intervenir des fonctionnelles de la charge électronique $\rho(\vec{r})$, elle même fonction des trois coordonnées spatiales.

Le deuxième théorème décrit une telle fonctionnelle et prouve que la densité électronique à l'état fondamental minimise cette fonctionnelle de l'énergie [6].

Dans ce cadre, l'énergie s'écrit sous la forme :

$$E(\rho) = \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r + F(\rho)$$
(2.3)

où V_{ext} décrit le potentiel coulombien extérieur dû aux noyaux de charge positive et $F(\rho)$ décrit l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'interaction coulombienne. $F(\rho)$ peut-être décomposée sous la forme suivante :

$$F(\rho) = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r \cdot d^3r' + T(\rho) + E_{xc}(\rho)$$
(2.4)

Le premier terme d'énergie coulombienne décrit l'interaction entre électrons (terme de Hartree), $T(\rho)$ est un terme d'énergie cinétique et $E_{xc}(\rho)$ est le terme d'échange et corrélation.

Le terme d'échange et corrélation ne peut pas être déterminé directement. Pour pallier ce manque, on doit faire appel à des approximations.

2.1.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour décrire le terme $E_{xc}(\rho)$. On va présenter ici uniquement les fonctionnelles utilisées habituellement en physique de la matière condensée. Il s'agit essentiellement de deux familles, celle issue de l'approximation locale de la densité (Local Density Approximation) et celle qui résulte de l'approximation du gradient généralisé (Generalised Gradient Approximation).

2.1.3.1 Local Density Approximation (LDA)

Dans le cadre de cette approximation, on fait à priori l'hypothèse que la densité électronique varie très lentement dans l'espace et que de ce fait, la fonctionnelle d'échange et corrélation ne contient que des termes qui dépendent de la densité au point de l'espace considéré.

Le terme $E_{xc}(\rho(r))$ est ainsi remplacé par celui d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. On écrit alors :

$$E_{xc}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(r)) \cdot \rho(r) d^3r \qquad (2.5)$$

ou ϵ_{xc} représente la densité d'échange et corrélation pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ .

La LDA a été largement utilisée pour des calculs *ab initio* dans le cadre de la DFT, en paramétrant en général ϵ_{xc} à partir de calculs de Monte Carlo quantique. Bien qu'en principe ayant été imaginée pour décrire des situations dans lesquelles la densité varie lentement spatialement, il s'est avéré que cette approximation décrit de façon remarquable la liaison métallique entre autres. Par suite d'une compensation d'erreurs, elle décrit mieux que la GGA les surfaces métalliques et son utilisation est préconisée pour étudier les lacunes dans les métaux.

Cependant, cette approximation présente une série de limitations avec notamment une prédiction erronée de la phase cubique à faces centrées paramagnétique en lieu et place de la phase cubique centrée ferromagnétique comme structure d'équilibre du fer à pression nulle et à basse température. Pour éviter ces limitations, d'autres types d'approximations ont été utilisées pour décrire la fonctionnelle d'échange et corrélation.

2.1.3.2 Generalised Gradient Approximation (GGA)

Pour améliorer la précision des calculs impliquant des systèmes dont la densité électronique varie rapidement dans l'espace, on rajoute au terme local contenu dans la description LDA de la fonctionnelle d'échange et corrélation des termes qui font intervenir les dérivées de la densité. Sous le terme générique GGA se rangent un certain nombre d'approximations qui font intervenir le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle échange et corrélation en plus de la valeur de la densité elle-même.

La GGA permet d'obtenir, en général, des résultats plus proches de l'expérience, et élimine quelques défauts de la LDA comme par exemple la prédiction erronée de la phase cfc (cubique à faces centrées) paramagnétique du fer comme étant la plus stable à 0 Kelvin.

2.1.4 Equation de Kohn - Sham

Dans le cadre de la DFT, la densité d'équilibre est celle qui permet de minimiser l'énergie de l'Equation 2.3. Pour ce faire, il est d'usage de réintroduire des "fonctions d'onde" ψ_i monoélectroniques qui vérifient l'équation de Kohn et Sham :

$$H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i \tag{2.6}$$

Dans cette équation H_{KS} est l'hamiltonien monoélectronique de Kohn et Sham et ϵ_i est la valeur propre de l'énergie associée à la fonction d'onde monoélectronique ψ_i . H_{KS} a la forme suivante :

$$H_{KS} = -\frac{\Delta}{2} + V_{noyau} + V_H + V_{xc} \tag{2.7}$$

où V_{noyau} représente le potentiel généré par le noyau atomique, V_H décrit le potentiel coulombien entre électrons et V_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation dérivé fonctionnelle de E_{xc} introduit en 2.5.

En pratique, les fonctions d'onde monoélectroniques de Kohn et Sham $\psi(i)$ sont des solutions pour les équations aux valeurs propres 2.6 et, par ailleurs, on a $\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2$, N étant ici le nombre d'états électroniques occupés.

A ce stade, la résolution du problème revient à trouver N fonctions propres de 3 variables d'espace. Dans la pratique N, qui est une quantité extensive, doit être très grand si l'on souhaite traiter les propriétés volumiques d'un système afin de pouvoir négliger les effets de surface. La puissance de calcul disponible ayant ses limites, une alternative à l'usage de grands systèmes consiste à utiliser des conditions aux limites périodiques. Dans ce cas, l'utilisation du théorème de Bloch permet d'affirmer que

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

où \vec{k} appartient à la première Zone de Brillouin (ZB) de la maille de calcul et $u_i(\vec{r})$ a la même périodicité que le cristal.

Le théorème de Bloch permet de transformer la résolution d'un nombre fini mais très grand d'équations monoélectroniques en la résolution d'un nombre fini d'équations monoélectroniques paramétrées par un nombre fini mais grand de points k. Plusieurs méthodes sont apparues afin d'échantillonner l'espace des points k de manière discrète et réalisable d'un point de vue pratique.

Une des plus performantes est celle de Monkhorst et Pack [7], qui se sert du point Γ (centre de la première ZB) comme centre de symétrie pour les points k.

L'étude des métaux impose l'utilisation d'un nombre important de points k pour bien décrire la structure des bandes et la surface de Fermi.

Par ailleurs, l'utilisation des conditions aux limites périodiques impose d'utiliser des cellules de calcul adaptées au problème que l'on souhaite étudier. Par exemple, certains paramètres (de maille, constantes élastiques) d'un système à l'équilibre peuvent être calculés en considérant uniquement une maille élémentaire primitive. Dans le cas d'une structure hexagonale compacte, cette maille est composée de deux atomes.

Par contre pour la simulation de défauts, on utilise une cellule constituée de plusieurs mailles primitives car l'introduction d'un défaut dans la cellule crée également un réseau périodique de défauts qui interagissent entre eux et par conséquence, il faut vérifier que la taille de la cellule est suffisante pour limiter ces interactions.

2.1.5 Les bases de fonctions d'onde

Dans la pratique pour résoudre les équations monoélectroniques, on développe les fonctions d'onde de l'Equation 2.8 en utilisant une base de fonctions qu'il est facile de mettre en œuvre numériquement. En d'autres termes il faut écrire les fonctions périodiques $u_i(\vec{r})$ comme des combinaisons linéaires de fonctions d'onde facilement manipulables.

Parmi les choix disponibles de fonctions de base, on note essentiellement les bases de type ondes planes et les fonctions localisées.

Les bases d'ondes planes sont associées à l'utilisation de pseudopotentiels pour éviter le calcul précis des fonctions d'onde près du cœur des noyaux, endroit où elles varient fortement. La reproduction fidèle des fonctions d'onde dans cette région demanderait une décomposition en un nombre trop important d'ondes planes ce qui rend leur usage rédhibitoire.

Les bases d'orbitales localisées utilisent, en général, un nombre relativement réduit de fonctions par rapport à une base d'ondes planes. Cela autorise l'utilisation d'un nombre plus important d'atomes dans les calculs mais demande en retour une optimisation et une validation de la base à partir de calculs effectués en utilisant des ondes planes pour avoir des résultats fiables. Par ailleurs, l'utilisation d'orbitales localisées rend parfois difficile le calcul des forces (relaxation des atomes) et devient délicate lorsqu'on introduit des défauts dans le système étudié (utilisation d'orbitales "fantômes").

2.1.6 Bases d'ondes planes

L'utilisation d'ondes planes comme fonctions de référence signifie que la fonction périodique $u_i(\vec{r})$ se décompose sur une base discrète d'ondes planes où les vecteurs d'onde \vec{G} font partie du réseau réciproque du potentiel périodique selon la formule :

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

Même si en théorie le nombre d'ondes planes est infini, on introduit une énergie de coupure E_c qui impose en pratique un nombre limité d'ondes. Concrètement on introduit une énergie de coupure E_c et pour un \vec{k} donné, seuls les vecteurs du réseau réciproque \vec{G} qui vérifient

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \le \frac{mE_c}{h^2} \tag{2.10}$$

sont retenus pour le développement.

Le nombre d'ondes planes augmente alors avec l'énergie de coupure, et cela se traduit par une densité électronique mieux décrite et un calcul plus fiable. L'inconvénient est cependant que le temps de calcul augmente également avec l'énergie de coupure.

Cette expression montre l'intérêt d'utiliser des fonctions d'onde les plus "lisses" possibles de sorte à minimiser le nombre de vecteurs \vec{G} utilisés. En pratique, l'utilisation des ondes

planes s'accompagne de celle de pseudopotentiels pour décrire les noyaux.

2.1.7 Approximation des pseudopotentiels

Dans un matériau les propriétés d'usage sont généralement déterminées par les électrons de valence qui forment les liaisons chimiques. Dans le cas des métaux, les électrons de valence se délocalisent dans toute la structure. Les autres électrons, dits électrons de cœur, sont fortement liés aux noyaux et ne participent pas à la liaison chimique.

On peut néanmoins réaliser des calculs *ab initio* en prenant en compte la structure électronique complète d'un système, et dans ce cas, on parle de calculs "tous électrons". Dans notre étude nous décrirons uniquement les électrons de valence, ce qui s'avère être une approximation raisonnable.

Les oscillations rapides des fonctions d'onde des électrons périphériques se produisant dans la région de cœur nécessitent pour leur description de nombreuses ondes planes. Pour éviter de rendre compte de ces oscillations, on fait appel à des pseudopotentiels.

Dans ce cas, les électrons de cœur sont considérés comme étant figés dans leur état fondamental au cours d'un calcul. Près du cœur, le potentiel coulombien est alors remplacé par un pseudopotentiel qui lui est identique au delà d'un certain rayon critique r_c .

Le pseudopotentiel génère des pseudo fonctions d'onde qui sont identiques aux vraies au delà de r_c , mais qui varient plus lentement au voisinage du cœur et, de ce fait nécessitent moins d'ondes planes pour leur description.

Pour résumer, dans la région de cœur, le pseudopotentiel génère des pseudo-fonctions d'onde oscillant plus lentement et qui sont identiques aux vraies fonctions d'onde en dehors de cette région, le pseudopotentiel ici étant confondu avec le vrai potentiel.

Pour qu'un pseudopotentiel soit dit à norme conservée, il faut que la charge intégrée dans la région du cœur soit la même que celle de la pseudofonction. Il existe une gamme de potentiels dits "ultra-doux" qui ne vérifient pas cette condition.

Dans la Figure 2.1 on a illustré la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée (Troullier-Martins) pour le Zirconium.

2.1.8 Résolution de l'hamiltonien de Kohn - Sham

A ce stade, on dispose des éléments nécessaires pour résoudre l'équation 2.3 lorsque ρ est la densité électronique correspondant à l'état fondamental. Le choix de la base de fonc-



FIG. 2.1: Construction d'une pseudofonction d'onde pour le Zirconium (formalisme à norme conservée) et son pseudopotentiel correspondant. On a $r_c = 2.70, 3.20, 2.50$ *u.a.* pour l = 0, 1, 2. Au delà de r_c on observe que la pseudofonction et la fonction d'onde réelles sont les mêmes, remarque valable pour le pseudopotentiel et le potentiel réel [8].

tions pour effectuer le développement algébrique permet d'écrire les pseudo-fonctions d'onde monoélectroniques ψ_i^0 comme une combinaison linéaire de ces fonctions. Par ailleurs, si besoin est, on peut modéliser l'interaction électron de valence - ion, grâce aux pseudo-potentiels.

Pour résoudre l'hamiltonien de Kohn - Sham, on utilise un cycle auto-cohérent qui dépend de la densité électronique. On démarre avec une densité ρ_0 qui est généralement la somme des densités de charge des atomes isolés présents dans la cellule de calcul. Grâce à cette densité, on construit H_{KS} et on détermine les fonctions de Kohn et Sham ψ_i^1 qui permettent de construire une nouvelle densité de charge ρ_1 donnée par $\rho_1 = \sum_{i=1}^N |\psi_i^1|^2$.

Si la différence $\rho_1 - \rho_0$ n'est pas suffisamment faible, on utilise un mélange de ρ_1 et ρ_0 pour bâtir un nouveau hamiltonien H_{KS} . Ces étapes sont répétées jusqu'à la convergence de la densité électronique. Le cycle autocohérent est schématisé à la Figure 2.2.

2.1.9 Relaxation des structures

L'algorithme précédent permet de calculer l'énergie et la densité électronique à l'état fondamental de la configuration atomique avec une géométrie (forme et volume) fixée. Si l'ensemble atomique n'est pas à l'équilibre mécanique, des forces sont exercées sur les atomes. Elles peuvent être calculées à partir du théorème de Hellmann - Feynman [9] :

$$\vec{F}_{i}(\vec{R}_{i}) = -\left\langle \psi_{0} \left| \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_{i}} \right| \psi_{0} \right\rangle$$
(2.11)



FIG. 2.2: Cycle autocohérent pour la résolution de l'hamiltonien de Kohn - Sham.

Dans cette équation, $\vec{R_i}$ décrit la position de l'atome $i, \vec{F_i}$ la force au premier ordre qui s'exerce sur l'atome i en $\vec{R_i}, H$ l'hamiltonien et ψ_0 la fonction d'onde issue du calcul de la densité électronique d'équilibre. Lors d'un calcul de relaxation atomique, le code VASP fait appel à des algorithmes de type gradient conjugué pour relaxer les structures en utilisant les forces ainsi calculées, et pour effectuer une simulation de dynamique moléculaire *ab initio*, on intègre les équations du mouvement entraîné par ces forces.

Dans la pratique, pour relaxer une structure atomique, on minimise les forces d'Helmann-Feynman jusqu'à ce que les forces résiduelles sur chaque atome deviennent inférieures à 0,1 eV/Å. Par ailleurs, il est possible, grâce à l'équation du viriel [10] de calculer les contraintes mécaniques. La minimisation du tenseur de contraintes agissant sur la supercellule conduit alors à une relaxation de la géométrie et du volume.

2.2 Vienna ab initio package (VASP)

Le code VASP a été utilisé dans nos travaux pour effectuer les calculs de structure électronique dans le cadre de la DFT. Il offre une bonne stabilité, précision et efficacité pour les simulations numériques *ab initio*, et pour ces raisons, c'est devenu un code largement utilisé par la communauté.

Pour décrire les interactions électrons-noyaux VASP utilise une base d'ondes planes et des pseudopotentiels ultra-doux (Ultra Soft Pseudo Potentials ou USPP) de type Vanderbilt [11]. Dans la bibliothèque fournie avec le code, pour décrire les noyaux atomiques, on trouve les pseudopotentiels USPP et les potentiels de type Projector Augmented Wave (PAW) [12]. Les premiers explicitent dix électrons de valence, tandis que les deuxièmes en prennent en compte douze. Les deux électrons supplémentaires traités par l'approximation PAW ainsi que la nécessité d'utiliser des rayons de coupure plus élevés dans ce cas font que cette approximation, plus précise *a priori*, requiert plus de ressources informatiques pour sa mise en œuvre. Elle ne sera utilisée dans nos simulations que pour valider les résultats obtenus avec l'approximation USPP.

Pour la plupart des calculs contenant des auto interstitiels, nous avons utilisé la GGA comme approximation du terme d'échange et corrélation. Cette approximation utilise la fonctionnelle développée par Perdew et Wang [13, 14].

Pour des calculs contenant des lacunes, la LDA est censée être plus précise à cause d'une compensation d'erreurs dans la modélisation des surfaces métalliques. Ceci a été notamment mentionné lors de l'étude d'autres métaux [15, 16].

Ainsi pour les calculs contenant des lacunes ou des amas de lacunes, on utilise l'approximation LDA, paramétrée par Perdew et Zunger [17] à partir des calculs stochastiques développés par Ceperley et Adler [18].

2.2.1 Validation du choix des points k

Pour valider le choix des points k, nous avons réalisé une série de calculs avec une cellule contenant uniquement une maille élémentaire primitive qui contient deux atomes dans le cas de la structure hc.

L'énergie de coupure choisie est 1.4 fois celle du pseudopotentiel du zirconium et de l'hydrogène, soit 225 eV pour l'approximation USPP et 350 eV pour l'approximation PAW.

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé un nombre approximatif de 11 points k le

long de chaque direction cristallographique conventionnelle de la structure hexagonale. Dans la Figure 2.3, on reporte le résultat des calculs de convergence effectués pour le Zr hc avec un pseudopotentiel USPP, l'approximation LDA et une énergie de coupure de 225 eV.



FIG. 2.3: Convergence de l'énergie par atome dans la cellule primitive par rapport au nombre de points k le long de chaque vecteur de base réciproque conventionnel. L'énergie de coupure adoptée est de 225 eV en utilisant un pseudopotentiel USPP et l'approximation LDA.

On peut observer que notre choix de points k offre une précision d'environ $\pm 0,001$ eV/atome, précision considérée comme étant suffisante pour nos calculs.

2.2.2 Pseudopotentiel ultra-doux (USPP)

Les potentiels ultra-doux se sont développés pour limiter la forte demande en puissance de calcul des potentiels standard à norme conservée. L'implémentation la plus connue, utilisée par VASP, est celle due à Vanderbilt [11].

Pour rappel, un potentiel à norme conservée définit un rayon de coupure à l'intérieur duquel la fonction d'onde "all electrons" est remplacée par une pseudo fonction d'onde plus douce (à variation moins rapide) et ayant la même norme. En dehors du rayon de coupure, la pseudo fonction est identique avec la fonction "all electrons".

Pour les potentiels à norme conservée, plus le rayon de coupure est grand et plus la pseudo fonction est douce, ce qui entraîne une diminution de la base d'ondes planes nécessaires pour décrire la pseudo fonction. En revanche, l'augmentation du rayon entraîne une diminution de transferabilité.

Dans le cas des pseudopotentiels dits "ultra-doux", la norme entre la fonction "all electrons" et la pseudofonction n'est plus conservée. Pour compenser la différence, on introduit des charges augmentées localisées, centrées sur les noyaux.

Ainsi, on a besoin d'un rayon de coupure seulement pour ces charges augmentées. Ce rayon facilite le calcul des structures pouvant contenir des centaines d'atomes.

Le pseudopotentiel ultra-doux offre des résultats fiables pour la plupart des éléments p et la plupart des métaux de transition non-magnétiques. Cette méthode permet in fine d'obtenir un rayon de coupure plus faible que pour les pseudo potentiels à norme conservée.

2.2.3 Projector Augmented Wave (PAW)

Bloch [19] a raffiné le concept des pseudopotentiels ultra-doux, en combinant cette approche avec la méthode linéaire augmentée des ondes planes (Linearised Augmented Plan Wave ou LAPW).

La méthode PAW introduit une transformation linéaire entre la pseudofonction d'onde et la fonction "all electrons" et évite ainsi les charges augmentées. L'avantage consiste dans l'utilisation directe des fonctions et potentiels "all electrons", ce qui facilite la construction du pseudopotentiel.

L'utilisation de la méthode PAW est moins répandue que celle des potentiels USPP. Cela est dû au fait qu'elle est plus difficile à implémenter. Elle décrit mieux en principe la densité électronique à l'intérieur du rayon de coupure et devrait entraîner une meilleure transferabilité que les potentiels USPP au prix d'une augmentation du rayon de coupure.

Dans ce travail on a utilisé cette méthode uniquement pour vérifier les calculs effectués en USPP.

2.2.4 Nudged Elastic Band (NEB)

Pour déterminer l'énergie de migration d'un défaut ponctuel avec VASP, on utilise la méthode Nudged Elastic Band (NEB) [20]. Cette méthode utilise deux configurations fixes (initiale et finale) et des configurations intermédiaires autorisées à relaxer "sous contrainte".

En effet, chaque position intermédiaire est autorisée à relaxer dans un hyperplan perpendiculaire à l'hypervecteur déplacement entre les configurations initiale et finale (voir Figure 2.4).



FIG. 2.4: Vecteur déplacement entre les positions initiale et finale et hyperplan autorisé pour la relaxation des atomes dans chaque configuration intermédiaire.

Il faut noter cependant que tous les atomes de la configuration initiale doivent avoir un atome correspondant dans la configuration finale.

2.3 Conclusion

Ce chapitre présente brièvement les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et du code Vienna Ab Initio Package (VASP), utilisé tout au long de ce travail.

La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle autocohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental (0 K). Malgré les approximations utilisées, cette théorie a été depuis longtemps implémentée et validée par un volume important de résultats obtenus sur tout type de matériaux.

Le code VASP qui met en œuvre les résultats de cette théorie est capable de calculer certaines propriétés physiques d'un système atomique fini en utilisant uniquement les numéros atomiques des éléments concernés. Un nombre important d'informations jusqu'à présent très difficilement accessibles via des expériences a été obtenu pour des systèmes atomiques très divers.

Dans ce travail, le code VASP a été utilisé pour obtenir des résultats en construisant plus de 500 cellules de modélisation de différentes tailles, contenant principalement l'élément Zirconium,

Chapitre 3

Défauts ponctuels dans le Zirconium

Les défauts ponctuels peuvent être considérés comme les briques élémentaires qui constituent les boucles de dislocations crées suite à l'irradiation d'un matériau métallique cristallin.

Du fait de leur faible taille, il n'est pas possible de les caractériser par les techniques d'observation directe. Leurs propriétés sont souvent déduites de manière indirecte à partir de données expérimentales (annihilation de positons, friction interne, etc). Pour les métaux cubiques de haute symétrie, les données expérimentales disponibles combinées aux modélisations numériques récentes ont permis de dresser un tableau assez simple des défauts issus de l'irradiation.

Par exemple, pour le métaux de structure cc l'interstitiel le plus stable est un crowdion aligné suivant la direction [111] [21, 22] exception faite du fer, pour lequel l'interstitiel le plus stable est le dumbbell [110] [23], ceci probablement du fait de sa structure magnétique.

En revanche, pour les métaux de structure hc, beaucoup moins d'informations sont disponibles. La perte de symétrie par rapport aux cristaux cubiques laisse néanmoins présager une diversité plus grande de défauts, notamment des défauts interstitiels. Ceci à été confirmé par les travaux de simulation à l'échelle atomique menés par le passé [8, 24] et par le travail de thèse de Vérité [25], que nous commenterons tout au long de ce travail.

Ces études antérieures ont mis en évidence que dans le Zirconium hc, il existe une richesse de défauts interstitiels proches en énergie de formation que ni des considérations de symétrie ni des calculs menés avec des potentiels empiriques avaient laissé présager. Dans ce chapitre, nous présentons donc notre étude *ab initio* de la structure et la stabilité des défauts ponctuels dans le Zirconium hexagonal compact.

3.1 Introduction

Les expériences ne pouvant pas fournir des résultats définitifs sur la structure atomique et la mobilité des défauts ponctuels dans le Zirconium et ses alliages, différentes équipes ont eu recours, pendant les dernières décennies, aux simulations à l'échelle atomique. Les toutes premières études peuvent être considérées comme étant génériques car réalisées avec des potentiels de paires que l'on sait être inadaptés pour décrire la liaison chimique dans les métaux de transition. A partir des années 80, les potentiels à N corps ont fait leur apparition [4] et ont permis de décrire avec succès un certain nombre de propriétés des défauts ponctuels, surtout dans les métaux de structure cubique, les métaux hexagonaux compacts (hc) demeurant plus problématiques à modéliser.

Les premières études de simulation numérique des défauts interstitiels dans les métaux hc ont pris en compte les positions géométriques à haute symétrie susceptibles d'accommoder des atomes supplémentaires. A titre d'exemple, le travail de Johnson et Beeler [26] sur la stabilité des auto interstitiels dans le Titane repose sur l'étude de sept configurations de haute symétrie issues de la structure hc (voir Figure 3.1). Rappelons que la structure hexagonale compacte s'obtient par un empilement de type ABAB de plans compacts qui constituent les plans de base.



FIG. 3.1: Configurations interstitielles de haute symétrie dans la structure hexagonale compacte étudiées par simulation numérique à l'échelle atomique par Johnson et Beeler [26].

Parmi les configurations d'auto interstitiels possibles décrites par [26], trois peuvent se former dans les plans de base et quatre entre deux plans de base successifs.

La première configuration basale est le basal crowdion (bc). Pour la former, l'interstitiel

est localisé entre deux atomes premiers voisins situés dans le même plan de base, comme on peut le voir à la Figure 3.1.

Deux autres configurations basales se trouvent au barycentre de trois atomes premiers voisins du même plan. Lorsqu'en dessous et au dessus de ce barycentre on trouve un atome de Zr, la configuration est appelée *basal tetrahedral* (bt). Dans le cas contraire, il s'agit d'une structure *basal octahedral* (bo). Si on représente une droite verticale qui passe par bo, on trouvera à l'intersection avec chaque plan basal une configuration de ce type, tandis que le bt va se répéter tous les deux plans.

Pour ce qui concerne les configurations qui se situent en dehors des plans de base, au milieu de deux *bo* proches voisins sur la même verticale, on trouve la position *octahedral* (*o*). A mi-chemin entre deux atomes premiers voisins situés dans des plans de base adjacents se situe le *crowdion* (*c*). Dans la configuration *split* ou *s*, deux atomes de Zirconium se positionnent parallèlement à l'axe c pour se partager une position atomique. Lorsque l'atome interstitiel se trouve sur la verticale d'un atome de Zr et à 3/4 de la distance interplanaire, on parle d'une position *tétragonale* ou *t*.

Comme indiqué, les premières études de simulation à l'échelle atomique des défauts ponctuels dans le Zirconium ont été menées avec des potentiels empiriques de paires et plus tardivement avec des potentiels plus sophistiqués à N corps. Depuis quelques années, on peut réaliser des simulations *ab initio*, qui requièrent une plus grande puissance de calcul pour des cellules de simulation contenant quelques centaines d'atomes. A l'heure actuelle, les études avec des potentiels empiriques sont plus nombreuses car elles sont moins couteuses. Cependant, les résultats sont variables dans la mesure où ils dépendent explicitement du potentiel utilisé.

Dans ce travail nous avons choisi de présenter essentiellement les résultats des calculs *ab initio* et quelques résultats de potentiels empiriques, quand cela aide à la compréhension.

Deux études précédentes en *ab initio* [24, 27] ont montré que seulement 5 des configurations décrites précédemment présentent des énergies de formation proches, les autres étant nettement moins stables. Nous avons donc particulièrement étudié 5 structures classiques d'auto interstitiel, le *o*, *bo*, *bc*, *c* et *s* et on en a découvert trois autres.

3.2 Résultats expérimentaux

Depuis les premières observations de Buckley [28] concernant la croissance des gaines de combustible sous irradiation, de nombreuses expériences ont été conduites et différents modèles ont été développés pour expliquer ce phénomène.

Dans ce contexte, l'étude de la structure et de la mobilité des défauts ponctuels a mobilisé bon nombre de travaux scientifiques. La lacune, défaut le plus simple et responsable de l'autodiffusion à l'équilibre thermodynamique, a été probablement la plus étudiée expérimentalement. De plus, du point de vue de la simulation à l'échelle atomique, il s'agit du défaut qui possède *a priori* la structure la plus simple.

Bien que la diffusion dans les métaux de transition s'effectue en général par un mécanisme lacunaire, peu de données expérimentales fiables existent sur la formation et la migration de ce défaut dans le Zirconium.

Les études menées par Hood *et al.* constituent sans doute un important effort pour comprendre les mécanismes de diffusion à l'échelle atomique dans les alliages de Zirconium à usage nucléaire. Dans [29], Hood extrait une corrélation entre le coefficient de diffusion de différents éléments présents dans le Zirconium et leur rayon métallique. A partir de cette corrélation, l'auteur estime une valeur de l'énergie d'activation pour l'autodiffusion de l'ordre de 3.2 eV. Dans le cadre habituel de la diffusion thermique dans les métaux de transition, cette valeur représente la somme des énergies de formation et de migration d'un défaut lacunaire.

Par ailleurs, des extrapolations basées sur la valeur des constantes élastiques permettent de fournir une estimation de l'énergie de migration de la lacune d'environ 1.6 eV [29] ce qui conduit à une énergie de formation du même ordre compte tenu de la remarque précédente. Signalons que cette valeur, pour l'énergie de migration, constitue la limite haute de la fourchette des valeurs extraites des expériences de recuit isochrone après irradiation, comme nous le soulignerons par la suite.

L'auto-diffusion à l'équilibre thermodynamique a également été étudiée par d'autres auteurs comme par exemple Horvath *et al.* [30] qui ont utilisé des traceurs radioactifs de ${}^{95}Zr$ et ${}^{95}Nb$ pour analyser la diffusion entre 779 et 1128 K. Comme on peut le constater sur la Figure 3.2, les valeurs du coefficient d'autodiffusion ne suivent pas la loi d'Arrhenius. Les auteurs distinguent deux régimes de diffusion, un régime basse température pour lequel l'enthalpie d'activation serait de l'ordre de 1.2 eV et un régime haute température avec une enthalpie d'activation de l'ordre de 3.6 eV. Bien que l'influence d'impuretés telles que le Fer soit mise en avant pour expliquer ce genre de comportement, il n'existe pas à ce jour dans la littérature de mécanisme de diffusion clairement défini qui permet de rendre compte de tels résultats. Comme souligné dans [31], pour effectuer des mesures de diffusion reproductibles, les échantillons doivent de préférence être des monocristaux ultrapurs et doivent posséder une faible densité de dislocations.



FIG. 3.2: Représentation d'Arrhenius pour la diffusion de ${}^{95}Zr$ dans des monocristaux de Zirconium d'après [30].

En complément des expériences de diffusion thermique, des travaux qui s'intéressent à la diffusion après irradiation ont également été menés ces dernières décennies. L'irradiation permet d'introduire des défauts ponctuels dans un cristal de façon contrôlée. Les défauts créés (paires de Frenkel lacune - interstitiel) sont immobiles ou peu mobiles à basse température et se recombinent lorsque celle-ci augmente.

Des expériences d'irradiation à des températures proches de 0 K suivies de recuits isochrones à des températures croissantes, permettent ainsi d'accéder à des facteurs cinétiques voire aux énergies de migration des défauts ponctuels moyennant un certain nombre d'hypothèses. Dans ce cas, la détermination des grandeurs afférentes aux défauts ponctuels est indirecte et repose sur des modèles concernant la cinétique de recombinaison, ce qui explique que des résultats semblables pourraient conduire à des valeurs différentes selon les auteurs.

Traditionnellement deux types de paramètres physiques sont enregistrés lors des recuits : la résistivité électrique et le taux d'annihilation de positons. La résistivité électrique est influencée aussi bien par le taux de lacunes que d'interstitiels qui se recombinent. Les positons en revanche sont supposés être sensibles uniquement à la présence des lacunes, et leur taux d'annihilation est en principe proportionnel à la concentration de celles-ci. Signalons aussi la réalisation d'expériences de frottement interne, expériences particulièrement sensibles à la mobilité des défauts interstitiels.

Concernant les mesures de résistivité, elles reposent sur le fait que celles-ci augmente de façon linéaire avec le nombre de défauts ponctuels, du moins à faible concentration. Concrètement les échantillons sont irradiés à basse température et soumis à des recuits isochrones à des paliers de température croissants. Ainsi la résistivité est enregistrée en fonction de la température de recuit.



FIG. 3.3: Dérivée du pourcentage de recombinaison dans le Zirconium irradié aux électrons à 4.2 K en fonction de la température de recuit isochrone d'après Nelly [32].

La dérivée par rapport à la température de la courbe de recuit présente des pics associés à des phénomènes de recombinaison des défauts. Un exemple d'une telle courbe est donné à la Figure 3.3, obtenue après irradiation par des électrons à 4.2 K [32].

L'étude de Neely concerne des échantillons de Zirconium irradiés aux électrons à 4.2 K et progressivement recuits jusqu'à une recombinaison quasi complète des défauts ponctuels vers 310 K. La courbe de résistivité présente trois stades distincts. Entre 4.2 et 150 K, on trouve le stade I, entre 150 et 250 K, on a le stade II (absent dans cette expérience) et le stade III se situe entre 250 et 310 K.

1) Pendant le stade I, six pics apparaissent. Les cinq premiers, qui correspondent aux recombinaisons des paires de Frenkel entre défauts proches voisins, sont appelés sous-stades I_a à I_e . A la fin du stade I, à partir de 112 K, on trouve le sous-stade I_f qui est attribué à une migration à longue distance de l'interstitiel. Cette migration continue jusqu'à 150 K avec une énergie de migration estimée à 0,26 eV en supposant une cinétique d'ordre 2, ce qui suggère un déplacement aléatoire tridimensionnel de l'interstitiel.

2) Le stade II, entre 150 et 250 K, présente une restauration réduite et continue. Les expériences sur des échantillons contenant des atomes d'oxygène et d'hydrogène font apparaître des sous-stades dans cette fourchette de température. L'auteur suggère que l'existence d'un pic pendant ce stade serait lié à un réarrangement de l'hydrogène interstitiel absent dans l'expérience illustrée à la Figure 3.3. Pour cette étude, les investigations n'ont pas été poursuivies par manque d'échantillons.

3) Au dessus de 250 K, on trouve le stade III. Hood l'assimile à la migration lacunaire [33]. Selon Neely, ce stade correspond à la disparition d'un deuxième type d'interstitiel qui migrerait avec une cinétique d'ordre à peu près 2. Son énergie de migration se situerait entre 0,54 et 0,62 eV, selon la dose d'irradiation subie par l'échantillon.

Vialaret *et al.* [34] ont effectué des expériences similaires sur des échantillons de Zr industriel, de Zr de haute pureté (HP) et sur des alliages Zirconium - Oxygène. Le Zr HP a été élaboré en soumettant quelques échantillons de Zr industriel à 10 passages de zone fondue, sous ultra vide statique. Pour préparer les échantillons Zr-O, on a chauffé en phase solide du Zr de zone fondue, sous pression réduite d'oxygène. Ces échantillons ont été irradiés avec des neutrons rapides dans de l'hydrogène liquide à 24 K puis soumis à des recuits isochrones jusqu'à plus de 500 K.

Tous les échantillons ont un comportement similaire sur l'ensemble du domaine de température, et les variations de résistivité sont attribuées aux processus intrinsèques, sans influence des impuretés. D'ailleurs, les auteurs excluent des mécanismes liés à la diffusion de l'oxygène dans cette gamme de température.

Pour ces expériences, le sous-stade I_a , situé vers 15 K, ne peut pas être mis en évidence car il se situe en dessous de la température d'irradiation. De plus, les sous-stades I_b et I_c sont confondus en un seul pic.

Le sous-stade I_f , correspondant à la migration à longue distance de l'interstitiel, est confondu avec le précédent, le stade I_e . Ce pic est situé à une température 15 degrés en dessous de celle enregistrée dans les expériences de Neely. Les auteurs suggèrent une possible formation de petits amas d'auto interstitiels moins mobiles pour ces stades.

Une autre étude de résistivité [35] a été menée sur des échantillons de Zirconium,

Zircaloy-2 et Zircaloy-4. Ces matériaux ont été soumis à une irradiation neutronique à une température de 4.6 K. Des recuits isochrones ont été conduits par la suite entre 18 et 323 K, de manière analogue à celle utilisée lors des expériences décrites précédemment.

Les auteurs remarquent cinq sous-stades dus aux effets des recombinaisons lacuneinterstitiel. Ces sous-stades ont une amplitude beaucoup plus faible que celle des sous-stades $I_a - I_e$ de Neely et des températures de pic légèrement différentes. A titre d'exemple, le sousstade associé à la migration à longue portée de l'interstitiel apparaît vers 110 K au lieu de 102 K dans [32].

Pande et Anand associent au pic localisé au voisinage de 235 K au lieu de 280 K pour Neely une énergie de migration de 0,28 eV. Cette valeur avancée pour le Zirconium est bien plus faible que celle d'environ 0,57 eV proposée par Neely. La différence de l'énergie de migration pour ce pic est attribuée à la température associée aux pics, plus grande dans l'étude de Neely.

Ces études fournissent des informations indirectes sur la présence de défauts ponctuels. Elles ont été complétées par des observations en microscopie électronique à transmission (MET) qui permettent de détecter les amas de défauts ponctuels d'une taille supérieure à quelques nanomètres.

Des observations MET ont été effectuées sur des échantillons de Zirconium pur, de Zircaloy recuit et Zircaloy laminé à froid [36]. Les échantillons ont subi une irradiation électronique et leur étude a servi à déterminer le taux de montée des dislocations. Les résultats de ces observations ont permis d'étayer un modèle de croissance sous irradiation électronique basé sur la théorie complète de la cinétique chimique. Pour interpréter les résultats expérimentaux, des paramètres physiques ont été ajustés, et l'on estime en particulier à 0,65 eV l'énergie de migration de la lacune.

Une autre étude sur des monocristaux de Zirconium irradiés aux électrons à 120 K est menée dans [33]. Les échantillons irradiés sont soumis à des recuits isochrones pendant lesquels le taux de recombinaison de positons avec les lacunes présentes dans le matériau est enregistré. Le spectre d'annihilation de positrons est comparé à un spectre de référence du matériau non-irradié.

Dans ce cas spécifique, la température d'irradiation se révèle trop élevée pour faire apparaître tous les sous-stades responsables de la recombinaison des paires de Frenkel cités dans [32]. Elle se situe en effet au début de la zone de migration de longue portée de l'interstitiel.

Le spectre obtenu présente un seul pic de recombinaison entre 250 et 300 K qui est associé à la migration de la lacune. Les auteurs suggèrent une énergie de migration pour la lacune de 0,6 - 0,7 eV qui confirme la valeur de 0,65 eV avancée précédemment par Buckley *et al.* [36].

Des expériences de spectroscopie mécanique [37] ont été menées sur des échantillons de Zirconium irradiés en réacteur. Dans ce cas, le frottement interne est particulièrement sensible à la présence de défauts interstitiels. L'interprétation des résultats expérimentaux conduit les auteurs à supposer l'existence d'un défaut interstitiel ayant une symétrie monoclinique pouvant se réorienter à trois dimensions selon deux modes. L'interstitiel présenterait une énergie de migration de 0.3 ± 0.03 eV et disparaîtrait après environ une centaine de sauts.

Cette brève synthèse des résultats de la littérature permet de conclure que concernant la lacune et l'interstitiel les données expérimentales sont sujettes à caution. Les expériences d'autodiffusion dans des alliages de Zr conduisent à des énergies d'activation pour la diffusion thermique variant fortement entre 1.2 eV à basse température et 3.6 eV à haute température. Des corrélations basées sur le comportement de la diffusion interstitielle dans le Zr en fonction du rayon de l'atome diffusant prévoient une énergie d'activation de l'ordre de 3.2 eV. Concernant la migration, les différentes expériences d'irradiation à basse température suivies de recuits isothermes associent le stade III de recombinaison situé entre 250 et 300 K à la migration lacunaire à longue distance. Bien qu'il y ait une certaine disparité d'interprétation, la plupart des auteurs lui associent une énergie de migration lacunaire de l'ordre de 0,6 eV, en accord avec la valeur déduite à partir de la modélisation des expériences de croissance menées par Buckley. Compte tenu des expériences [29, 31] qui situent l'énergie d'activation pour l'autodiffusion dans la fourchette 3,2 - 3,6 eV, l'énergie de formation de la lacune dans le Zr devrait se situer entre 2,6 et 3 eV. Concernant l'interstitiel, les expériences de frottement interne lors du recuit isotherme après irradiation permettent d'établir qu'il migre à trois dimensions et que son énergie de migration se situe entre 0.25 et 0.3 eV. Afin de clarifier les résultats expérimentaux, les simulations numériques à l'échelle atomique et en particulier les simulations *ab initio* peuvent s'avérer être un outil indispensable.

3.3 La lacune

Le défaut ponctuel le plus étudié dans le Zirconium, que ce soit à l'aide de potentiels empiriques ou par des calculs *ab initio*, est la lacune. Ce défaut est beaucoup plus simple à mettre en évidence que les défauts interstitiels car sa structure est moins complexe.

3.3.1 Energie de formation

Dans le Tableau 3.1 on présente l'énergie de formation de la lacune en fonction du pseudopotentiel utilisé et de la taille de la cellule de simulation. Cette grandeur est calculée selon la formule :

$$E_c^l - \frac{N-1}{N} \cdot E_c^i = E_f^l \tag{3.1}$$

ou E_c^l est l'énergie totale de la cellule contenant la lacune (N - 1 atomes), E_c^i est l'énergie totale de la cellule idéale (N atomes) et E_f^l est l'énergie de formation de la lacune.

Tous les calculs ont été effectués à volume constant, pris égal à celui de la cellule sans défaut à pression nulle, également appelé volume d'équilibre. On a utilisé un maillage de 3x3x4 et respectivement 3x3x3 points k pour les calculs avec 95 et 199 atomes. L'énergie de coupure utilisée est de 225 eV pour les calculs avec un pseudopotentiel USPP et 350 eV pour les calculs PAW.

	95 atomes	199 atomes
USPP LDA	1,99	1,96
USPP GGA	1,89	$1,\!87$
PAW GGA	1,90	1,86
SIESTA GGA [25]	$2,\!15$	2,14*

TAB. 3.1: Energie de formation (en eV) de la lacune calculée avec des cellules contenant 95 et 199 atomes avec différentes approximations; tous les calculs sont effectués à volume constant. * la cellule SIESTA contient 149 atomes.

Les valeurs pour l'énergie de formation de la lacune sont plus grandes dans l'approximation LDA qu'en GGA, fait déjà observé dans l'Aluminium et le Magnésium [15, 16]. Si l'on considère l'approximation LDA comme étant meilleure pour décrire la lacune, l'énergie de formation de la lacune est de 1.96 eV. Les calculs avec SIESTA [25] révèlent une énergie plus grande, de 2.15 eV, avec une cellule de 95 atomes. De manière générale, que ce soit pour les défauts interstitiels ou lacunaires, le code SIESTA prévoit des énergies de formation plus élevées que le code VASP.

L'énergie de formation de la lacune en *ab initio* est inférieure aux valeurs fournies par les expériences, qui rappelons-le, estiment cette grandeur entre 2,6 et 3 eV.

3.3.2 Premiers voisins

Le déplacement moyen des atomes premiers voisins de la lacune situés dans le même plan de base par rapport aux positions idéales est de 0,05 Å vers la lacune pour une cellule avec 95 atomes dans l'approximation LDA. Pour une cellule avec 199 atomes et un pseudo potentiel de type PAW, cette distance est de 0,04 Å.

Les premiers voisins dans les plans adjacents se situent à 0,05 Å par rapport à leur position idéale pour les deux cellules, avec 95 et 199 atomes, les atomes se déplaçant en direction du défaut.

3.3.3 Volume de formation

Une relaxation supplémentaire du volume de la supercellule à été effectuée pour déduire le volume de formation de la lacune. Ce paramètre peut être calculé si on considère la différence entre le volume à pression nulle de la cellule qui contient ce défaut et celui d'une cellule sans défaut de même taille que la première.

Dans le Tableau 3.2 sont reportées les valeurs obtenues pour les différentes tailles de boîtes utilisées lors des calculs *ab initio*. On peut remarquer une certaine dispersion des résultats, surtout pour ce qui concerne le pseudopotentiel PAW.

	35 atomes	95 atomes	199 atomes
USPP LDA		0,63	0,74
USPP GGA		$0,\!55$	$0,\!53$
PAW GGA		$0,\!57$	0,28
SIESTA GGA [25]	0,61	NA	NA

TAB. 3.2: Volume de formation en unités de volume atomique (v.a.) de la lacune calculée avec SIESTA et 35 atomes, et VASP avec 95 et 199 atomes, pseudopotentiels USPP (approximations LDA et GGA) et PAW.

Pour les calculs VASP, on observe deux tendances : si on utilise l'approximation LDA le volume augmente avec la taille de la cellule. Par contre en GGA le volume diminue lorsque la taille de la cellule augmente. La diminution est peu significative si l'on utilise un pseudopotentiel USPP, par contre elle est importante si l'on se place dans le cadre de la PAW. Malgré la dispersion significative des résultats, l'ordre de grandeur du volume de formation de la lacune se situe autour de $0,5 \pm 0,2 V_a$. Cette valeur est typique des métaux compacts et en accord, par exemple, avec des résultats théoriques concernant la lacune dans le cuivre cfc, obtenus avec des potentiels de paires à la fin des années 60 [38].

Concernant les calculs effectués avec SIESTA, seule la valeur obtenue avec 35 atomes est fournie dans [25]. Elle est en accord avec les résultats obtenus par l'utilisation de VASP. Signalons ici que les différences constatées pour le volume de formation de la lacune témoignent probablement des difficultés à obtenir ce paramètre avec une grande précision par calcul *ab initio*.

3.3.4 Conclusion

La valeur de l'énergie de formation de la lacune obtenue par simulations *ab initio* se situe donc entre 2,0 - 2,2 eV. Cette valeur est en deçà de la fourchette 2,6 - 3 eV que l'on s'attend à obtenir au regard de l'ensemble des résultats expérimentaux disponibles. Pour l'heure, cet écart apparent entre modélisation et expérience demeure inexpliqué.

Par ailleurs, le volume de formation obtenu, $V_f = 0, 5 \pm 0, 2 V_a$ est en bon accord avec les résultats attendus pour les métaux de transition de structure compacte. Enfin, la relaxation des atomes premiers voisins de la lacune s'effectue en direction de celle-ci.

3.4 Les défauts auto interstitiels

Les différentes configurations étudiées pour l'auto interstitiel dans la structure hc du Zirconium sont présentées dans les paragraphes suivants. On a étudié autant les configurations "classiques" décrites précédemment que des nouvelles, apparues au cours de l'étude sur la migration du défaut.

3.4.1 Configurations classiques

Le point de départ pour ce travail à été l'étude des configurations stables rapportées dans les travaux précédents (voir Figure 3.1) [24, 27]. Les structures qui sont présentées dans la suite ont été obtenus avec des cellules contenant 201 atomes et un pseudopotentiel PAW.

La configuration o correspond à un atome interstitiel placé en position octaédrique entre deux plans atomiques de base. La Figure 3.4a présente la structure atomique du défaut o.

Ce défaut possède 6 atomes de Zr premiers voisins, situés dans leurs positions géométriques idéales à environ 2.27 Å de l'interstitiel. A l'équilibre mécanique, ces atomes premiers voisins sont déplacés de 0,47 Å par rapport à la position idéale dans la matrice de Zr.

Lorsque l'interstitiel partage un site de la maille avec un autre atome sous la forme d'une haltère verticale on obtient le défaut *s*, représenté à la Figure 3.4b. Les deux atomes constituant le défaut sont plus rapprochés que pour la configuration décrite dans [26], à une distance de 2.44 Å l'un de l'autre. Chaque atome du défaut *s* possède 3 atomes de Zr premiers voisins, situés dans des plans de base différents du plan médiateur du défaut. Chaque atome est situé à environ 2.3 Å par rapport aux positions géométriques de ses 3 premiers voisins. Après relaxation, les premiers voisins se déplacent de 0,4 Å par rapport à leur position initiale.

Si l'on place un atome entre deux premiers voisins situés dans des plans de base consécutifs, on forme le défaut c (voir Figure 3.4c). Cet atome se situe à 1.60 Å des positions idéales de ses deux premiers voisins. Après relaxation ces premiers voisins sont déplacés de 1.05 Å par rapport à leur position idéale. Ainsi, le c est le défaut qui entraîne le déplacement le plus important des atomes premiers voisins dans la structure du Zirconium.

Les deux autres défauts classiques étudiés se forment dans le plan basal de la structure hc. Pour la position bo, l'interstitiel se positionne en dessous d'un site octaédrique, comme illustré à la Figure 3.4d.

Ce défaut impose un champ de déformation concentré dans le plan de base, notamment autour de ses trois premiers voisins. La distance entre l'interstitiel et ses premiers voisins est de 1.87 Å avant relaxation. Le déplacement des premiers voisins par rapport aux positions idéales est de 0,65 Å lorsque les forces sont relaxées.

Le défaut bs (voir Figure 3.4e) se forme de manière analogue au s avec l'haltère cette fois-ci orientée horizontalement, parallèle et légèrement décalée par rapport à la direction atomique dense. Ce défaut est très proche de la position bc décrite par Johnson et Beeler [26] qui n'est pas stable d'après nos calculs, et qui relaxe vers la position bs.

Chaque atome du défaut bs a un premier voisin sur la rangée dense voisine, et un second voisin sur la deuxième rangée dense la plus proche, dans le même plan de base. La distance entre les atomes constituant le défaut est de 2,7 Å.



(e) défaut basal split bs

FIG. 3.4: Structure atomique des défauts interstitiels dans le Zirconium hc et déplacement atomique de leurs premiers voisins obtenues avec des cellules de 201 atomes avec un pseudopotentiel PAW à volume constant; la direction du déplacement est indiquée par les flèches pour les premiers voisins (et deuxièmes voisins pour c et bs).

La distance entre chaque atome constituant le défaut *bs* et son premier voisin est d'environ 2 Å avant relaxation. Quant au second voisin, cette distance est de 2.17 Å. Les premiers et seconds voisins sont déplacés de leurs positions idéales de 0,57 Å et 0,48 Å respectivement après relaxation.

Dans le Tableau 3.3 et à la Figure 3.5 sont reportées les énergies de formation des défauts et leur stabilité relative en fonction de deux codes d'ondes planes, VASP et PWSCF, le dernier étant employé dans [24].

Les deux séries de calculs ont été effectuées avec le même type de potentiel ultra-doux de type Vanderbilt (USPP). Pour les calculs VASP, on a employé une fonctionnelle de type GGA tandis que pour PWSCF la fonctionnelle LDA a été utilisée. L'échantillonnage des points k est fait suivant une grille 4x4x4 en PWSCF, tandis que pour VASP des grilles de type 3x3x4 ont été utilisées.

	О	bo	bs	с	s
VASP	2,96	2,99	3,11	3,27	$3,\!16$
PWSCF [24]	2,79	2,78	$2,\!90$	$3,\!07$	2,80
VASP [27]	2,94	2,98	3,09	$3,\!25$	$3,\!12$
SIESTA [25]	3,25	3,21	3,43	3,47	3,28

TAB. 3.3: Energies de formation (en eV) des positions de haute symétrie stables avec 97 atomes; les calculs ont été réalisés à pression nulle avec SIESTA, à volume constant avec VASP et à volume par atome constant avec PWSCF. Le pseudopotentiel utilisé est "ultradoux" (USPP), dans le cadre de l'approximation GGA pour ce qui concerne les calculs VASP et LDA pour les calculs PWSCF.

Les calculs avec VASP sont effectués à volume constant, égal à celui de la cellule idéale, sans défaut. Un volume par atome constant a été utilisé pour les calculs PWSCF. Pour une maille contenant un défaut et N+1 atomes, cela se traduit par une homothétie de la maille sans défaut d'un facteur $[(N + 1)/N]^{1/3}$ dans les trois directions de l'espace [24]. Ce volume est ensuite maintenu constant.

Une des différences entre les méthodes employées est la prédiction de la position la plus stable, *o* ou *bo* selon le logiciel. Cela pourrait provenir notamment du type d'approximation utilisée. Il a été déjà démontré que la Local Density Approximation (LDA) est censée mieux décrire l'environnement de la lacune tandis que la Generalized Density Approximation (GGA) est utilisée plutôt pour des calculs de défauts interstitiels (voir par exemple le cas du Silicium


FIG. 3.5: Stabilité relative des configurations "classiques" prédites par des calculs *ab initio* avec 97 atomes; les calculs VASP sont à volume constant, les calculs PWSCF à volume par atome constant et SIESTA à pression constante (nulle).

décrit dans [39]). Ceci étant, les valeurs obtenues sont proches, les écarts de l'ordre de 0,2 - 0,3 eV représentent environ 10% des valeurs des énergies de formation. L'écart relatif des énergies de formation est encore plus faible, surtout entre les codes PWSCF et VASP, ce qui laisse penser que l'on a peut être atteint ici les limites de précision des calculs dans le cadre de la DFT.

Le défaut c mérite un commentaire. Son énergie de formation est la plus élevée de toutes et elle est associée à une faible stabilité, voire une instabilité du défaut. En effet, nous avons constaté que lorsqu'on déplace l'atome interstitiel d'une faible distance (0,1 Å) suivant une direction parallèle au plan de base et qu'ensuite on minimise l'énergie du système, il va relaxer vers une nouvelle position dd décrite par la suite. Ceci tend à montrer qu'il s'agit d'une configuration peu stable.

En principe, les calculs faits dans [27] et lors des travaux présentés dans cette thèse ont utilisé le même logiciel avec les mêmes paramètres. Pour expliquer les légères différences des énergies de formation obtenues, on peut émettre quelques hypothèses. Une des explications pourrait consister dans l'utilisation de machines de calcul différentes. La deuxième et plus probable réside dans les versions du code VASP employées. Pour les calculs récents, on a utilisé des versions de VASP 4.6.20 ou supérieures tandis que les autres calculs [27] sont issus des versions 4.5 ou antérieures. Il ne nous a pas été possible de déterminer avec exactitude l'origine des légères différences constatées.

3.4.2 Configurations nouvelles

L'étude des chemins de migration entre les positions stables présentées précédemment a fait apparaître d'autres minima locaux d'énergie. Ces structures ont été étudiées de la même manière que les précédentes.

3.4.2.1 Défaut dd

Ce défaut a été signalé précédemment dans [25, 40]. Vérité l'appelle Cb pour indiquer une configuration c flambée (buckled). Avec le code ab initio SIESTA, cette position est instable, et stable avec certains potentiels empiriques.

L'appelation dd vient du fait que le défaut est constitué de deux petits haltères (double dumbbell). Les deux haltères sont formées entre l'auto interstitiel et deux atomes situés dans des plans de base différents comme on peut le voir à la Figure 3.6. Ces atomes quittent leur plan, et les deux dumbbells forment entre eux un angle d'environ 155°. La distance entre les atomes premiers voisins est de 2.61 Å.

Son énergie de formation est inférieure à celle du défaut s. Le défaut c relaxe très facilement vers cette position lors des analyses des chemins de migration.



FIG. 3.6: Structure atomique de la configuration dd.



FIG. 3.7: Structure atomique de la configuration *ddp2*.

3.4.2.2 Défaut ddp2

La structure atomique du défaut est semblable à celle du défaut dd. L'auto interstitiel se place dans ce cas entre deux atomes situés dans le même plan atomique de base (voir Figure 3.7). L'angle formé par les deux dumbbells est d'environ 130° et le défaut est contenu dans un plan proche d'un plan pyramidal de première espèce. Nous verrons que le défaut ddp2permet au défaut *bo* de quitter le plan de base à moindre énergie que lors d'un saut vers un défaut de type *o* par exemple.

Dans [25], une configuration semblable, C_{1011} , est présentée comme métastable. Avec VASP, cette position est la deuxième la plus stable après *bo*, comme on le montre dans les paragraphes suivants.

3.4.2.3 Famille st

Au cours de l'analyse des chemins de migration, trois positions qui ressemblent à la configuration atomique du défaut s sont apparues (voir Figures 3.9 et 3.10). Ces positions se sont révélées localement stables et avec des énergies de formation très proches l'une par rapport à l'autre pour deux d'entre elles. Ces positions se différencient du défaut s essentiellement par l'angle entre le dumbbell et la direction [0001].

Vérité a aussi signalé ces positions [25]. Il en a obtenu deux en faisant tourner le défaut s autour d'un axe horizontal progressivement jusqu'à bs en relaxant les minima locaux d'énergie.

On a effectué un calcul de migration similaire à celui de Vérité entre une position bs et une position s. Les valeurs de l'énergie des différentes configurations apparaissent à la Figure 3.8 après un calcul Nudged Elastic Band (NEB) avec 16 images intermédiaires et 97 atomes dans l'approximation USPP GGA.



FIG. 3.8: Migration bs-s avec une cellule de 97 atomes et 16 images intermédiaires. Les minimums locaux correspondent à des défauts stables, de gauche à droite, ddp2, st1, st2.

Sur cette figure apparaissent trois minima d'énergie locaux. Le premier (coordonnée 4) correspond à un défaut déjà connu, ddp2. Les deux suivants (coordonnées 8 et 11) correspondent à des défauts de type s avec différentes inclinaisons par rapport à la verticale. Entre les deux positions il y a un écart d'énergie de 0,01 eV. Ces structures sont représentées à la Figure 3.9. Elles sont très proches du point de vue de la configuration atomique. Le paysage énergétique qui conduit de l'une à l'autre est extrêmement plat. Pour cette raison nous regroupons l'ensemble des configurations atomiques comprises entre les deux positions st1 et st2 sur la Figure 3.8, sous le nom générique st.

La troisième position a été obtenue par Vérité en faisant tourner le défaut s autour d'un axe horizontal [2110]. Nous sommes partis d'une configuration proche de celle de Vérité que nous avons appelée st3. Nous avons étudié sa stabilité locale et le paysage énergétique qui la mène à la configuration s en utilisant la méthode NEB.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.11, lors de la migration de s vers st3, il y a un minimum local d'énergie, sur la position la plus proche de st3. L'inclinaison dans le plan vertical du dumbbell est la même que la configuration st2. A la Figure 3.10, on représente sa projection dans le plan de base.



FIG. 3.9: Structures atomiques de la configuration st1 (à gauche) et st2 (à droite), la projection des deux défauts est parallèle à une direction dense mais ils ne possèdent pas la même inclinaison par rapport à l'axe c ($\alpha \approx 35^{\circ}$ pour st1 et $\beta \approx 55^{\circ}$ pour st2).



FIG. 3.10: Projection de la configuration st3 dans le plan de base.

Le défaut st3 a une énergie de formation élevée, proche de celle du défaut c et 0,2 eV supérieure à celle du défaut st. Sa relaxation vers une position plus stable est similaire à celle du défaut c et témoigne de sa faible stabilité. Ces raisons nous ont conduit à ne pas considérer cette position dans la suite de notre étude.

Dans la suite des travaux, l'ensemble des défauts st sera représenté par le défaut st1.

3.4.3 Energie de formation

Dans cette partie, nous exposons des résultats sur les défauts identifiés, notamment ce qui concerne leur stabilité relative en fonction des paramètres de simulation.



FIG. 3.11: Migration *s-st3* avec une cellule de 97 atomes et 8 images intermédiaires à volume constant, avec un pseudopotentiel USPP et approximation GGA. Le minimum de la courbe (position 8) correspond à une configuration de type *st2*.

3.4.3.1 Potentiel empirique

Les premières simulations à l'échelle atomique ont eu recours à des potentiels empiriques. Les tout premiers étaient des potentiels de paires, ajustés sur les interactions entre deux atomes. Comme dans un métal les liaisons atomiques ne sont pas additives, ces approximations ne sont pas très réalistes pour le type de matériau qui nous intéresse ici.

Avec le développement de modèles mathématiques et physiques, des potentiels plus sophistiqués à N corps ont été développés. Si ces potentiels décrivent mieux les matériaux métalliques, les résultats obtenus pour les propriétés sur lesquelles les potentiels ne sont pas ajustés sont très variables.

En effet, chaque potentiel est adapté à un matériau particulier. De plus, on lui impose de décrire correctement quelques propriétés seulement, ce qui explique les différences entre des potentiels issus d'un même modèle physique mais ajustés de manière différente.

Dans le Tableau 3.4, on a regroupé quelques résultats obtenus avec différents potentiels empiriques sur les énergies de formation des défauts interstitiels "classiques" dans le Zirconium. Les résultats dépendent fortement du potentiel choisi. Par exemple, le défaut s est le moins stable avec un potentiel de type Finnis-Sinclair (FS), résultat surprenant car l'ajustement de

	0	bo	bs	с	s
FS [41]	4,13	3,97	3,77	3,96	-
EAM [42]	2,80	2,63	$2,\!51$	2,78	3,04
WM1 [25]	4,35	4,28	4,20	4,21	4,46
AM3 [25]	2,88	2,89	2,87	dd^*	3,65

ce potentiel a été réalisé entre autres sur les énergies de formation des interstitiels obtenues *ab initio* [25].

TAB. 3.4: Energies de formation (en eV) des défauts interstitiels dans le Zirconium avec des potentiels empiriques [25]; uniquement les défauts "classiques" sont présentés dans ce tableau. * La position c relaxe en dd avec le potentiel AM3.

On montre dans le paragraphe suivant que les stabilités relatives des potentiels empiriques peuvent être considérées uniquement à titre indicatif.

3.4.3.2 Calculs *ab initio*

Dans le Tableau 3.5, on a regroupé les énergies de formation des auto interstitiels pour trois tailles de boîte de simulation différents. Les calculs sont effectués avec un pseudopotentiel ultradoux (USPP) dans l'approximation GGA. Le volume est constant, égal au volume d'équilibre à pression nulle de la cellule de calcul sans défaut présent. On constate que la stabilité relative des défauts dépend beaucoup de la taille de la cellule de simulation (voir Figure 3.12).

Avec 37 atomes, le défaut le plus stable est o. On observe que bs a une énergie plus élevée que le c avec une petite taille de boîte, probablement à cause de son énergie d'interaction élevée avec les défauts image des cellules voisines.

Les trois nouvelles configurations ont une énergie de formation d'environ 3.40 eV, ddp2 présente une énergie de formation inférieure de 0,07 eV à la moyenne des deux autres et se retrouve à des niveaux similaires à ceux de o et bo à environ 3 eV.

Quand on passe à 97 atomes, la différence entre l'énergie des défauts le plus et le moins stable diminue (0,31 eV à comparer aux 0,54 eV obtenus avec 37 atomes). Des différences apparaissent aussi entre la stabilité relative des défauts.

Le défaut bs présente une énergie plus faible que le défaut c. Le défaut bo baisse autant

	0	bo	bs	с	s	dd	ddp2	st
37 at	3,22	3,45	3,76	3,69	3,56	3,41	3,40	3,40
97 at	2,96	2,99	3,11	$3,\!27$	$3,\!16$	$3,\!05$	2,99	$3,\!07$
201 at	2,92	2,85	$2,\!97$	3,26	3,08	$3,\!05$	2,87	3,06
ΔE_{201}^{97}	0,04	0,14	0,14	0,01	0,08	0,00	0,12	0,01
SIESTA	3,08	2,96	$3,\!17$	st	3,13	st	3,10	3,23

TAB. 3.5: Energies de formation des auto interstitiels. Calculs effectuées à volume constant avec un pseudopotentiel USPP dans l'approximation GGA; ΔE représente la différence d'énergie entre 97 et 201 atomes. Les calculs SIESTA sont obtenus avec des cellules de calcul de taille et symétrie variable, entre 100 et 150 atomes.

que le bs et se retrouve sur la deuxième position la plus stable.

Parmi les nouveaux défauts, le ddp2 présente une stabilité plus marquée que dd et st. Avec cette taille de cellule ddp2 est le troisième défaut le plus stable, après o et bo.



FIG. 3.12: Stabilités relatives des auto interstitiels avec un pseudopotentiel ultradoux et une approximation GGA à volume constant.

Il a été déjà mentionné [24, 25] qu'une boîte d'environ 100 atomes n'était pas suffisante pour obtenir des résultats complètement convergés pour l'énergie de formation.

Vérité a étudié les défauts interstitiels dans le Zr en utilisant le code SIESTA, qui fait appel à des orbitales localisées pour développer les fonctions d'onde de Kohn et Sham. Afin de faire converger les énergies de formation avec les tailles de boîte de simulation, différentes symétries de cellule ont été utilisées, en fonction de l'orientation tridimensionnelle de chaque défaut.

Cette démarche permet d'obtenir des énergies de formation convergées à \pm 0,05 eV, précision qui ne permet pas de conclure de manière définitive quant à la stabilité relative des défauts interstitiels.

Le Tableau 3.5 présente ces valeurs comme référence. Selon ces calculs de convergence, le défaut le plus stable est bo, suivi de o et ddp2.

Les calculs VASP effectués avec 200 atomes plus l'auto interstitiel confirment que le défaut *bo* est le plus stable (2.84 eV), suivi de très près de ddp2 (2.86 eV). Avec cette taille de boîte *bs* devient le quatrième défaut le plus stable.

A la Figure 3.12, on peut remarquer que les deux défauts situés dans le plan basal, *bo* et *bs* gagnent beaucoup en stabilité lorsque la taille de la boîte de simulation augmente.

L'analyse de la Figure 3.12 fait clairement apparaître des "points fixes" entre les calculs à 97 et 201 atomes. En particulier les défauts o, c, dd et st ont une énergie de formation très peu modifiée alors que les défauts bo, bs, s et ddp2 subissent une baisse significative d'énergie de formation.

Les résultats présentés semblent indiquer que les défauts conduisant à des relaxations atomiques à une (c, st) ou trois dimensions (o, dd) convergent pour des tailles de cellule de l'ordre de 200 atomes, alors que les défauts ayant des champs de déformation plans (ddp2, bo, bs) n'ont pas encore convergé. Le défaut s, avec un champ de déformation plutôt tridimensionnel, déroge à cette règle.

3.4.3.3 Influence du pseudopotentiel

L'ensemble des défauts a été étudié en utilisant le potentiel PAW, qui explicite 2 électrons de valence supplémentaires et qui est censé être plus précis que le USPP.

Pour ce type de potentiel, l'énergie de coupure a été augmentée à 350 eV, tandis que 225 eV suffisent pour les calculs avec des potentiels USPP. Cette augmentation de l'énergie de coupure se traduit principalement par une croissance du nombre d'ondes planes présentes dans la base de calcul.

A titre d'exemple, pour les cellules de 97 atomes, les calculs USPP nécessitent environ 17.000 ondes planes par point k. Ce nombre est doublé pour les calculs PAW suite à l'augmentation de l'énergie de coupure.

Pour les boîtes de 201 atomes, les proportions restent approximativement les mêmes. Pour 225 eV d'énergie de coupure (potentiel USPP), on utilise 36.000 ondes planes par point k alors que si on travaille à 350 eV (PAW), on prend en compte 70.000 ondes planes. L'augmentation du nombre d'ondes planes se traduit par une augmentation conséquente du temps de calcul (facteur supérieur à 4).

Concernant les points k, on a utilisé des grilles de type 3x3x3 comme pour les calculs précédents.

Les stabilités relatives en PAW ne changent pas par rapport au potentiel USPP comme le montrent le Tableau 3.6 et la Figure 3.13.

	0	bo	bs	с	s	dd	ddp2	st
97 atomes USPP	2,96	2,99	3,11	$3,\!27$	3,16	$3,\!05$	2,99	$3,\!07$
97 atomes PAW	2,98	3,00	$3,\!12$	3,30	3,17	$3,\!07$	3,00	3,08
201 atomes USPP	2,92	2,85	2,97	3,26	3,08	3,05	2,87	3,06
201 atomes PAW	2,94	2,86	$2,\!97$	3,28	3,09	3,06	2,88	$3,\!07$
ΔE_{201at}	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01

TAB. 3.6: Energies de formation (en eV) des auto interstitiels calculées à volume constant avec des cellules contenant 97 et 201 atomes.

Les valeurs de l'énergie obtenues avec l'approximation PAW sont plus élevées que celles calculées avec l'approximation USPP. La différence est faible et, en première approximation, indépendante du type de défaut ($\Delta E \simeq 0,01 \ eV$).

Ce constat est encourageant pour valider les calculs effectués en USPP. L'énergie de coupure pour les calculs USPP étant plus faible que celle des calculs PAW, les simulations demandent beaucoup moins de ressources alors qu'elles sont aussi précises. Pour cette raison l'approximation USPP sera utilisée pour le calcul des chemins de migration exposés dans le prochain chapitre.



FIG. 3.13: Comparaison entre les énergies de formation calculées en utilisant les approximations USPP et PAW pour des cellules contenant 97 et 201 atomes à volume constant.

3.4.3.4 Volume ou pression constante

Le logiciel VASP autorise la relaxation du volume et de la forme de la supercellule utilisée. Les calculs dits "à volume constant" supposent qu'on autorise la relaxation des atomes en gardant la forme et le volume de la cellule fixes, identiques à ceux de la cellule de simulation sans défaut. De ce fait, les cellules contenant des défauts sont dans un état de pression non nulle. Si on autorise la relaxation du volume, le système va alors évoluer pour atteindre une pression nulle.

Ainsi, les paramètres de maille changent pour accommoder un surplus ou un enlèvement de matière moyennant un temps de calcul plus long que lors de calculs effectués à volume constant. Les calculs à pression constante doivent en principe converger vers ceux obtenus à volume constant lorsque la taille de boîte est suffisamment grande pour qu'il n'y ait plus d'interaction entre le défaut et ses différentes images. Afin de relaxer les contraintes que le défaut peut introduire dans la matrice de Zirconium, on a repris les cellules contenant 201 atomes déjà étudiées à volume constant, en autorisant la relaxation du volume et de la forme de la cellule.

Le Tableau 3.7 présente les valeurs de l'énergie de formation à volume constant et à pression nulle pour une cellule de 201 atomes, énergies obtenues avec un potentiel USPP et une approximation GGA.

	0	bo	bs	с	s	dd	ddp2	st
V ct	2,90	2,83	$2,\!95$	3,24	3,06	3,03	2,85	3,04
P nulle	2,80	2,72	2,83	3,14	2,96	2,93	2,75	2,94
ΔE	0,10	0,11	$0,\!12$	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10

TAB. 3.7: Energies de formation des auto interstitiels calculées à volume constant et pression nulle avec 201 atomes, pseudopotentiel USPP et approximation GGA.

La variation d'énergie pour les défauts entre les deux calculs est constante, d'environ 0,1 eV. Les deux défauts situés dans le plan basal, *bo* et *bs*, subissent une baisse légèrement plus prononcée que les autres configurations.

Le défaut *bs* a été peu considéré dans le passé à cause de son énergie de formation élevée avec des cellules de l'ordre de 100 atomes. SIESTA, par exemple, prévoit qu'il possède la deuxième énergie de formation la plus élevée après celle du défaut *st*. La baisse d'énergie plus importante que celle des autres défauts pour les cellules de simulation plus grandes nous amène à le considérer comme un défaut assez stable. Des calculs avec des cellules plus grandes permettraient d'éclaircir cette question.

Les calculs effectués à pression nulle requièrent une relaxation supplémentaire qui se traduit par un temps de calcul plus conséquent et n'apportent pas d'information significative par rapport aux calculs effectués à volume constant. Ainsi, pour la suite des calculs de stabilité et migration, des simulations à volume constant seront effectuées.

3.4.3.5 Energie de coupure

Afin de vérifier la convergence des résultats obtenus par rapport à la base d'ondes planes utilisée, nous avons fait varier l'énergie de coupure E_c pour les calculs effectués avec 201 atomes, ce qui revient à utiliser en moyenne autour de 55.400 ondes planes par point k à 300 eV, à comparer aux 36.000 ondes planes par point k utilisées pour les calculs effectués à 225 eV.

Le Tableau 3.8 présente les énergies de formation issues d'une relaxation avec une énergie de coupure de 300 eV. Les calculs ont été menés en utilisant un pseudopotentiel USPP et l'approximation GGA.

	О	bo	bs	С	\mathbf{S}	dd	ddp2	st
$E_c = 225 eV$	2,80	2,72	2,83	3,14	2,96	2,93	2,75	2,94
$E_c = 300 eV$	2,83	2,76	2,86	3,18	2,97	2,96	2,79	2,96
ΔE	0,03	0,04	0,03	0,04	0,01	0,03	0,04	0,02

TAB. 3.8: Energie de formation des auto interstitiels en fonction de deux énergies de coupure à pression nulle avec le potentiel USPP et approximation GGA; les calculs sont effectués avec 201 atomes.

L'augmentation de la base de calcul conduit à une augmentation quasi constante de l'énergie de formation de l'ordre de 0,03 eV pour tous les défauts. Les défauts qui subissent la plus faible variation sont s et st.

Là encore l'augmentation de l'énergie de coupure n'apporte pas d'information supplémentaire significative et cela nous conforte dans l'utilisation d'une valeur de 225 eV pour ce paramètre pour la suite des calculs.

3.4.4 Volume de formation

Pour les calculs à pression constante, nous avons autorisé une relaxation totale des paramètres géométriques (position des atomes, angles et longueurs des vecteurs de base de la supercellule). De ce fait, la matrice des vecteurs de base pour une cellule hexagonale à la forme suivante :

$$\left(\begin{array}{ccc} a & X & X \\ \frac{a}{2} & \frac{a\sqrt{3}}{2} & X \\ X & X & c \end{array}\right)$$

avec des éléments non nuls après relaxation totale aux positions indiqués par un X. Ces valeurs sont néanmoins relativement faibles, ne dépassant pas 10^{-4} fois la valeur de la longueur des vecteurs de base.

En négligeant ces valeurs, on peut accéder pour chaque défaut aux variations des paramètres de maille, qui sont reportées dans le Tableau 3.9 pour les cellules contenant 201 atomes. On peut ainsi remarquer que les défauts o et st introduisent une déformation relativement isotrope de la maille cristalline alors que les défauts bo, bs et ddp2 entraînent une déformation plutôt concentrée dans le plan de base. dd et s introduisent une élongation surtout parallèle à l'axe c, le dernier induisant une élongation de la cellule de simulation de l'ordre de 0,1 Å.

	Δ a	(Å)	Δ c (Å)		
	554 USPP	554 PAW	554 USPP	554 PAW	
0	0,03	0,03	0,05	0,05	
bo	0,04	0,04	0	0,01	
bs	0,02	0,03	-0,02	-0,01	
с	0,03	0,04	0,06	0,06	
s	0,01	0,01	0,09	0,09	
dd	0,01	0,01	0,06	0,06	
ddp2	0,04	0,05	-0,01	$0,\!01$	
st	0,03	0,03	0,02	0,02	

TAB. 3.9: Variation des paramètres de maille obtenus par des calculs effectués avec 201 atomes.

Les résultats obtenus (voir Tableau 3.9) montrent que les variations sont indépendantes du type de pseudopotentiel utilisé (USPP ou PAW). Néanmoins ces résultats doivent être pris à titre indicatif compte tenu de la modification de symétrie de la cellule de simulation mentionnée précédemment.

Par ailleurs, les calculs à volume constant et à pression nulle permettent de déterminer le volume de formation (V_f) de chaque défaut. Ce paramètre caractérise l'interaction entre le défaut et une contrainte hydrostatique, qu'elle soit issue d'une contrainte externe appliquée ou d'une contrainte interne.

Sur la Figure 3.14, sont reportés les volumes de relaxation (égal au volume atomique V_a plus le volume de formation V_f) correspondant à 97 et 201 atomes. Ces résultats ont été obtenus avec le potentiel PAW et l'approximation GGA.

Les volumes de relaxation proches de l'unité indiquent que les volumes de formation sont proches de zero, autrement dit un atome en position interstitielle occupe à peu près le même



FIG. 3.14: Volumes de relaxation obtenus avec des cellules de 97 et 201 atomes, potentiel PAW et approximation GGA; les valeurs sont exprimées en unités de volume atomique. Les valeurs obtenues avec le code SIESTA dans [25] à 97 atomes sont inclues pour comparaison.

espace qu'un atome en position normale. Cette situation contraste avec les résultats obtenus avec des potentiels empiriques ou même des calculs *ab initio* pour les métaux cubiques.

Dans le Fer *bcc*, le volume de relaxation du défaut interstitiel varie entre 1,43 et 1,77 V_a en utilisant des potentiels empiriques [43]. On retrouve la même situation pour les simulations *ab initio* qui prédisent un volume de relaxation entre 1,58 et 1,85 V_a pour les mêmes défauts interstitiels dans le Fer α [44].

Enfin, malgré des variations relatives pouvant aller jusqu'à $0.15 V_a$ pour le volume de relaxation du défaut interstitiel dans le Zr, il y a un bon accord entre les ordres de grandeur obtenus avec VASP et ceux obtenus par Vérité avec SIESTA [25].

La relaxation du volume et de la forme de la cellule de simulation entraîne des modifications éventuelles de l'énergie (voir Figure 3.12) à travers au moins deux contributions. D'une part, une forte relaxation de volume entraîne, en principe, une forte diminution de la pression résiduelle et donc une variation importante de l'énergie $\frac{1}{2}P_{res}\Delta V$ avec ΔV la variation de volume associée à la relaxation et P_{res} la pression résiduelle avant la relaxation volumique. D'autre part, la relaxation de la forme de la cellule peut entraîner une variation du champ de déformation associé à la relaxation du défaut, et ces variations peuvent éventuellement induire une variation de l'énergie d'interaction entre un défaut et ses images par les conditions aux limites périodiques.

Ces deux effets (relaxation de pression, modification de l'interaction entre un défaut et ses images) peuvent s'additionner ou au contraire, s'annihiler partiellement, voire totalement. On peut ainsi noter différents types de corrélations entre variation de volume et variation d'énergie entre cellules contenant 97 et 201 atomes. Le défaut c par exemple subit une variation importante de volume alors que son énergie n'est pas affectée par ce changement. Les défauts dd, st et o sont dans une moindre mesure dans une situation similaire. bo, bs et s subissent à la fois des variations modérées de volume et d'énergie, et ddp2 qui voit son volume diminuer de manière importante subit également une variation significative de son énergie.

3.5 Discussion et conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats des calculs effectués avec le code VASP sur les différentes configurations d'auto interstitiels dans le Zirconium hc.

Nos résultats confirment ceux obtenus précédemment en utilisant ce même code, des codes similaires (PWSCF) ou des codes basés sur l'utilisation d'orbitales localisées (SIESTA). Ces résultats contrastent avec ceux des métaux cubiques centrés où une configuration particulière apparait comme clairement plus stable que les autres. Ainsi, il existe dans le Zirconium hc au moins quatre configurations différentes, certaines de faible symétrie, dont les énergies de formation se tiennent dans un fourchette de 0,11 eV. Il s'agit des configurations bo, ddp2, o et bs. Cette richesse de configurations indique qu'il est difficile dans le cas présent de parler d'auto interstitiel au singulier.

Le calcul des volumes de formation n'a pas été facile à mener. La grandeur en question montre en effet une dispersion relativement importante lorsque l'on passe d'une approximation à une autre (USPP ou PAW, LDA ou GGA) ou lorsque l'on modifie la taille de la cellule de simulation. On peut néanmoins dire que la valeur obtenue pour la lacune ($V_f = 0, 5 V_a$) est du même ordre de grandeur que les valeurs attendues pour les lacunes dans les métaux de transition. En revanche, le volume de formation des configurations auto interstitielles, proche de zéro, est étonnamment faible. Des valeurs proches du volume atomique sont en général attendues pour les métaux de transition. Il est communement admis que les interstitiels sont plus fortement attirés par les dislocations que les lacunes, d'où la notion de biais. Le volume de formation extrêmement faible laisse penser que ce biais dans le Zirconium est encore plus faible qu'habituellement.

Bien qu'ayant utilisé au cours de ce travail des ordinateurs massivement parallèles offrant un grande puissance de calcul, nos résultats concernant la stabilité relative des différentes configurations interstitielles ne peuvent pas être considérés comme étant définitifs car un certain nombre de points mériteraient d'être étudiés davantage.

En premier lieu, on peut penser que les tailles de boite utilisées (200 atomes), bien que très importantes, ne sont probablement pas suffisantes pour que les interactions entre un défaut et ses images issues des conditions aux limites périodiques soient totalement négligeables. En principe, il est possible de calculer ces interactions à longue distance en utilisant l'élasticité linéaire, mais ce travail n'a pu être entrepris au cours de notre étude, faute de temps.

En deuxième lieu, nous avons présenté ici des résultats d'énergie de formation qui ne tiennent pas compte de l'énergie de point zéro, c'est-à-dire l'énergie liée aux modes de vibration du réseau à 0 K (voir par exemple [1]). Les modes de vibration sont calculés, *ab initio*, communément pour des matériaux isolants ou semi-conducteurs, par exemple, en utilisant uniquement le point Γ pour échantillonner la première zone de Brillouin. Ce type d'approximation est rédhibitoire pour les métaux, ce qui fait que ce genre de calculs demeure très peu fréquent dans notre domaine du fait des ressources informatiques qu'il consommerait.

Enfin, tous les calculs de ce travail ont été effectués dans le cadre de la DFT-ondes planes dont on peut estimer les limites avec certitude. Il faut cependant noter que les 0,11 eV d'écart de stabilité entre les différents configurations mentionné plus haut se situe probablement à la limite de précision de la méthode numérique utilisée.

Chapitre 4

Mobilité des défauts ponctuels

De manière générale, la diffusion est un phénomène de transport de matière qui tend à uniformiser le potentiel chimique des espèces présentes. Dans le cas particulier des cristaux, et plus précisément pour les métaux qui nous intéressent ici, le mécanisme de diffusion à l'échelle atomique fait intervenir des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) peu présents à l'équilibre thermodynamique lorsque l'on s'éloigne de la température de fusion. Sous irradiation neutronique, le phénomène de diffusion est fortement amplifié du fait de la production de défauts ponctuels en nombre bien supérieur à celui induit par la température. Ces défauts ponctuels migrent, entrainant des changements de microstructure qui, selon les cas, peuvent conduire à des déformations macroscopiques des matériaux.

Dans ce chapitre, nous étudions la migration des défauts ponctuels dans le Zirconium. Une brève présentation du phénomène et des résultats expérimentaux les plus notables est faite dans les paragraphes introductifs. La migration de la lacune, puis celle de l'auto interstitiel sont abordées grâce aux calculs *ab initio* qui nous permettent de déterminer les énergies col pour la migration entre les configurations possibles décrites dans le chapitre précédent. Les résultats obtenus sont ensuite utilisés pour construire un code Monte Carlo cinétique afin de décrire l'évolution aléatoire d'un défaut interstitiel dans le temps. Ce code permet de déterminer, moyennant les approximations adoptées, le coefficient de diffusion de l'auto interstitiel dans le Zirconium.

4.1 Introduction

La diffusion comme phénomène physique se traduit par un flux de matière, généralement thermiquement activé. Dans les gaz ou liquides, ce transport est significatif à l'équilibre thermodynamique, même à température ambiante. En revanche pour les métaux de transition à basse température, ce phénomène est peu important en l'absence de conditions extérieures qui le favorisent.

A l'équilibre thermodynamique, les lacunes sont les seuls défauts ponctuels présents en quantité relativement significative dans la structure d'un métal lorsque la température est inférieure à la température de fusion divisée par deux. Cela est dû à leur énergie de formation, qui est plus faible que celle du défaut interstitiel. Cette énergie est comprise entre 0,5 et 3 eV, et il faut environ 1 eV supplémentaires pour que la lacune puisse migrer d'un site à un autre.

Ainsi, la diffusion dans les métaux à l'équilibre thermodynamique s'effectue principalement par un mécanisme lacunaire. Ce phénomène est très influencé par la température et suit généralement la loi d'Arrhenius :

$$\nu = \nu^0 e^{(-Ea/kT)} \tag{4.1}$$

où ν est la fréquence de saut du défaut, ν^0 est une fréquence dite d'attaque qui dépend du saut considéré, E_a est l'énergie d'activation du saut, T la température et k la constante de Boltzmann.

Pour le Zirconium qui nous intéresse ici, Hood *et al.* [45] ont effectué des mesures d'auto-diffusion dans des directions parallèles (D_{pa}) ou perpendiculaires (D_{pe}) à l'axe c sur des monocristaux de Zirconium "nominally pure" (NP) avec environ 50 ppm de Fer ou de haute pureté (HP) avec moins d'une ppm de Fer. Ces mesures ont été faites en utilisant des traceurs de ${}^{95}Zr$. Les observations révèlent que la diffusion est environ 10 fois plus importante pour les échantillons NP que pour ceux HP. Les résultats montrent clairement que la présence du Fer, même en faible quantité, favorise la diffusion thermique.

De plus, ces expériences donnent des résultats sur le rapport d'anisotropie ($RA = D_{pa}/D_{pe}$) des différents échantillons. Dans le Zirconium NP, le RA augmente quand la température baisse. Pour les échantillons NP et HP, RA est égal à 0,53 à environ 1110 K. Les observations sont en bon accord avec les données attendus en ce qui concerne la diffusion intrinsèque dans les métaux hc avec c/a < 1.633 [46]. Ces résultats doivent être cependant pris avec précaution, les valeurs de D ayant une importante variabilité même quand des efforts sont faits sur la pureté des échantillons et la maîtrise des techniques expérimentales pour que les mesures soient reproductibles.

En dehors de la diffusion à l'équilibre thermodynamique, les matériaux soumis à des sollicitations extérieurs peuvent présenter des régimes de diffusion particuliers. Les matériaux qui ont subi des traitements thermomécaniques (ex : laminage, recuit, écrouissage etc) présentent en général une microstructure contenant des amas de défauts ponctuels sous forme de boucles de dislocations, formés pendant les traitements mécaniques, et qui sont très peu mobiles. Dans ce cas, la sollicitation extérieure induit des changements de microstructure mais pas de variation notable dans les mécanismes de diffusion.

La situation change radicalement sous irradiation. Des changements dans la structure d'un matériau ont lieu de manière beaucoup plus rapide par rapport à ceux engendrés par les processus de diffusion thermique. Pendant le fonctionnement d'un réacteur nucléaire, les matériaux utilisés dans le milieu primaire subissent une création importante de défauts ponctuels, bien plus importante que celles atteintes lors de l'équilibre thermodynamique. Les collisions nucléaires sont dans ce cas la source principale de création de défauts dans les matériaux métalliques [47].

Les défauts ponctuels se forment quand un neutron issu de la réaction nucléaire frappe un atome de l'alliage et l'éjecte de sa position. On parle alors d'atome interstitiel pour l'atome qui quitte sa position, et de lacune pour l'emplacement qui reste libre.

Dans le Zirconium, pour qu'un atome quitte sa position dans le réseau il doit recevoir une énergie seuil de déplacement de 25 eV. Un neutron d'environ 1 MeV transmet jusqu'à 44 keV lors d'une collision [48]. Une telle collision est très énergétique et l'atome frappé peut déplacer un autre selon le même principe. On parle alors de cascade de déplacements (voir Fig 4.1).



FIG. 4.1: Schéma d'évolution d'une cascade de déplacements dans un matériau irradié aux neutrons.

Ces cascades peuvent atteindre une taille de 100 Å dans les alliages de Zirconium utilisés en réacteur. Elles ont un cœur formé majoritairement par des lacunes et une périphérie interstitielle.

De manière générale, l'énergie de formation de l'interstitiel dans les métaux de transition est plus grande que celle de la lacune, environ 4 eV, mais l'énergie de migration est beaucoup plus faible, entre 0,3 et 0,5 eV. Ainsi, la diffusion de l'interstitiel est beaucoup plus rapide que celle de la lacune.

Sous irradiation, la formation continue de défauts ponctuels provoque un mouvement important de matière dans la structure des composants du réacteur. Dans le REP, une fluence de $4.5 * 10^{24} n/m^2$ (E>1 MeV) se traduit par un endommagement de 1 dpa (déplacement par atome) pour les gaines en Zirconium [49]. Ainsi, quand un tube combustible est enlevé du réacteur après 3 ans tous ses atomes ont été déplacés environ 20 fois [48].

Même sous une irradiation importante, dans les métaux avec une structure cubique centrée ou cubique à faces centrées ce processus ne conduit pas à une modification de l'aspect macroscopique des pièces. Sous des conditions particulières, on peut avoir parfois un gon-flement qui apparaît dans certains aciers austénitiques utilisés dans les réacteurs à neutrons rapides, mais les proportions des pièces restent les mêmes [47].

Les pièces qui forment le gainage et les tubes guides d'un REP sont texturées comme on peut le voir à la Figure 4.2 [50]. Les tôles en alliage après laminage ont des axes $\langle c \rangle$ inclinés d'une vingtaine de degrés par rapport à la direction normale à la tôle. Ainsi, les axes $\langle c \rangle$ vont être presque parallèles aux directions radiales des tubes.

Sous irradiation, ces tubes subissent une élongation verticale importante et un amincissement des parois. Pour un monocristal de Zr il s'agit d'un allongement dans les directions $\langle a \rangle$ et d'un rétrécissement suivant $\langle c \rangle$. Un tube détendu, irradié en réacteur pendant 4-5 cycles a une fluence de $10 * 10^{25} n/m^2$ gagne 1% en longueur [51].

L'élongation des gaines en Zirconium est due à la diffusion et à l'agglomération des défauts ponctuels. Depuis cette découverte de nombreux scientifiques ont essayé d'expliquer ce processus et différents modèles ont été proposés.

Le premier à proposer un modèle qui explique les mécanismes de croissance sous irradiation a été Buckley [28]. Il a suggéré que les boucles de dislocations interstitielles se forment avec prédilection dans les plans prismatiques parallèles à l'axe <c> et les boucles lacunaires dans les plans de base.



FIG. 4.2: Schema de la texture des tôles, des tubes de gainage et des tubes guides [49].

Dans un premier temps, les analyses de microscopie électronique n'ont pas confirmé l'existence de boucles lacunaires dans les plans de base [52]. Au contraire, on a pu observer des boucles lacunaires et interstitielles dans les plans prismatiques du zirconium, ce qui est contradictoire avec le modèle de Buckley. Kelly suggère ainsi que la croissance est due à des flux anisotropes de défauts ponctuels. D'après lui, les défauts arrivent dans des endroits différents du joint de grains selon leur nature, lacunaire ou interstitielle. Ils seraient dirigés par des contraintes générées par la dilatation thermique anisotrope. Des études postérieures [53] ont cependant permis d'affirmer que l'accéleration de la croissance des gaines est associée a l'apparition des boucles lacunaires avec une composante <c> dans les plans de base.

Carpenter et Northwood [54] ont soulevé une diffusion anisotrope des défauts ponctuels générée par des contraintes isotropes pour expliquer la croissance. Ils ont proposé un modèle simple basé sur la différence d'interaction élastique entre interstitiels et lacunes vis-à-vis des dislocations. Ce modèle a été avancé suite à des observations en microscope à transmission électronique des échantillons de Zircaloy-2 irradiés et recuits.

Une hypothèse importante est faite, celle que toutes les boucles sont de type interstitielles et prismatiques. Ainsi, l'excès d'interstitiels provoque une montée des dislocations avec un vecteur de Burgers de type $\langle a \rangle$ et il en résulte une dilatation dans cette direction. Les lacunes résiduelles vont s'éliminer sur des puits neutres (ex : joints de grains) et provoquent une contraction dans les trois directions de l'espace, du fait de la répartition isotrope de ces puits.

Ball fait appel à la notion de diffusion intrinsèque anisotrope des défauts ponctuels [55]. Selon lui ce phénomène serait responsable des flux anisotropes de lacunes et interstitiels vers des parties différentes du joint de grains dans un mode analogue au modèle de Kelly.

Holt et Ibrahim [56] proposent un modèle basé sur une structure et une répartition anisotrope des pièges. En développant cette théorie, ils obtiennent une relation entre l'anisotropie du fluage, la texture cristallographique et la forme des grains. Selon eux, la croissance a lieu suite à la ségrégation des défauts ponctuels : les interstitiels s'accumulent de préférence sur le réseau de dislocations prismatiques de type $\langle a \rangle$, et les lacunes au niveau des joints de grains. Avec ce modèle, on arrive à expliquer la croissance des gaines.

Woo et Gösele ont fait un résumé des modèles existants dans [57]. Après avoir exposé les limitations de chacun, ils ont proposé une hypothèse pour rendre compte du phénomène de croissance. Selon eux, il est dû à un biais d'anisotropie de diffusion entre défauts interstitiels et lacunaires vers des dislocations avec orientations différentes par rapport aux directions cristallographiques principales.

Dans un champ anisotrope de diffusion avec symétrie cylindrique, la force de puits d'une dislocation dépend de l'orientation de la ligne de dislocation par rapport à l'axe <c>. Le taux de croissance sous irradiation est ensuite estimé selon une approche de type cinétique chimique (ou dynamique d'amas) [57].

Dans le cadre de cette théorie, si la diffusion interstitielle est plus rapide parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$, on favorise la croissance de boucles lacunaires dans les plans prismatiques et on empêche la croissance des boucles lacunaires dans les plans de base, phénomène en désaccord avec les observations expérimentales. En revanche, le comportement inverse serait observé si ce sont les lacunes qui diffusent plus vite parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$. Le modèle de Woo [57], basé sur le biais d'anisotropie de diffusion entre défauts lacunaires et interstitiels rend compte de l'élongation sous irradiation en mettant l'accent sur la phase de croissance des boucles de dislocations.

Le Noir de Carlan propose aussi un modèle pour expliquer le nombre important de boucles basales formées dans les échantillons qui contiennent du Fer [49]. Selon lui, le Fer contenu dans les phases de Laves est remis en solution par des effets balistiques pendant l'irradiation. Les atomes de Fer se regrouperaient ensuite dans le plan de base constituant ainsi des sites de germination préférentielle pour une agglomération de lacunes dans le plan basal. Suite à ses observations, il propose un modèle qui permet de calculer l'énergie de formation des boucles prismatiques et basales. Ce modèle est qualitatif et reste cependant incomplet pour expliquer la croissance dans un alliage de type Zircaloy, qui contient dans sa composition d'autres éléments d'alliage.

Tous ces modèles sont basés sur des observations expérimentales, souvent coûteuses et pas assez précises pour expliquer l'ensemble des phénomènes considérés. Le principal obstacle expérimental est l'impossibilité de détecter (en Microscopie Electronique à Transmission par exemple) les tous petits amas de défauts, voire les défauts ponctuels individuels.

Une manière d'éclairer les expériences est de faire appel aux simulations numériques pour calculer les coefficients de diffusion des défauts ponctuels dans la matrice du Zirconium. Cela passe par une connaissance précise des différents types de sauts envisageables, surtout pour le défaut interstitiel, et des énergies de col entre chaque saut. Ensuite, avec une approche de type Monte Carlo, les coefficients de diffusion peuvent être calculés pour différentes températures. C'est ce travail qui est décrit par la suite.

4.2 Migration de la lacune

Pour déterminer l'énergie de migration de la lacune, nous avons déplacé le défaut entre deux sites atomiques proches voisins. Deux possibilités de migration se présentent pour ce défaut en se restreignant à un saut entre premiers voisins de la structure hexagonale compacte. Le premier saut envisagé se produit dans le plan de base, comme représenté à la Figure 4.3a.

La particularité de ce saut est que la lacune ne se déplace pas selon une ligne droite



FIG. 4.3: Chemins de migration de la lacune dans le Zr hc.

comme on aurait pu l'imaginer. Elle décrit une ligne courbe de façon similaire à celle notée en [25].

Le deuxième saut se fait selon une direction qui contient une composante parallèle à l'axe $\langle c \rangle$, (voir Figure 4.3b), et est décrit par une ligne droite.

Les chemins de migration de la lacune ont été calculés avec des cellules de 95 atomes, avec un pseudopotentiel de type USPP et l'approximation LDA (voir Figure 4.4a) qui est réputée mieux adaptée pour étudier ce défaut [15]. On a ensuite analysé en GGA (voir Figure 4.4b) les mêmes chemins pour apprécier les différences entre les deux approximations. Tous nos calculs sont réalisés à volume constant en utilisant une grille de 3x3x4 points k.



FIG. 4.4: Profils d'énergie pour la migration lacunaire obtenus avec une cellule contenant 95 atomes, en utilisant un pseudopotentiel USPP et les deux approximations (LDA et GGA) les plus utilisées.

Dans le cas de la migration non basale, on obtient avec VASP une énergie de migration

 $E_m=0,45$ eV. La migration basale présente une double bosse prononcée, également observée par le code d'onde planes PWSCF avec des cellules de 35 atomes [25]. L'énergie de col est $E_m=0,39$ eV.

Dans le Tableau 4.1 sont portées les énergies de migration de la lacune obtenues précédemment avec les codes VASP et SIESTA. Les calculs antérieurs avec VASP et SIESTA ont fait appel à une fonctionnelle de type GGA.

	mig basale	mig non basale
95 at LDA	0,39	0,45
95 at GGA	0,53	$0,\!58$
95 at GGA (SIESTA) [25]	0,51	0,56
35 at GGA (VASP) $[8]$	0,53	0,66

TAB. 4.1: Energies de migration (en eV) de la lacune dans le plan basal et selon une direction ayant une composante parallèle à $\langle c \rangle$.

L'anisotropie de la structure hexagonale compacte semble avoir une influence sur la valeur de l'énergie de migration de la lacune. Ainsi, lors des déplacements de la lacune d'un plan basal à un autre, l'énergie de migration serait plus élevée que lors d'une migration dans le plan de base. La différence d'énergie de migration est à peu près indépendante de l'approximation utilisée (0,06 eV en LDA, 0,05 eV en GGA).

Les modélisations GGA prédisent des valeurs relativement plus élevées que celles obtenues par la LDA. En principe, la GGA est connue pour prédire des énergies de formation de la lacune inférieures aux valeurs expérimentales alors que la LDA est réputée donner des valeurs plus proches des expériences [15]. Cette capacité de la LDA serait à mettre en relation avec sa meilleure description de la densité électronique au voisinage des surfaces, elle même due à une compensation d'erreurs.

L'énergie de migration étant obtenue comme une différence d'énergie entre deux états contenant chacun une lacune (à l'état de transition ou dans sa position stable), il n'est pas certain que les valeurs LDA soient plus précises que celles obtenues en GGA car une compensation d'erreurs pourrait ici encore intervenir. Il faut noter toutefois la similitude des résultats obtenus par VASP et SIESTA dans le cadre de la GGA.

Pour ce qui est de la valeur moyenne de l'énergie de migration, la fourchette des résultats

(0,4 - 0,6 eV) se trouve être en bon accord avec certaines valeurs déduites des résultats expérimentaux (0,65 eV [33, 36]).

En appelant ν_1 la fréquence de saut dans le plan de base et ν_2 la fréquence du saut en dehors du plan de base, il est facile de montrer [58] que le coefficient de diffusion de la lacune dans le plan de base D_{pe} est donné par :

$$D_{pe} = \frac{a^2}{2}(3\nu_1 + \nu_2) \tag{4.2}$$

et de façon analogue, le coefficient de diffusion parallèle à l'axe <c> est donné par :

$$D_{pa} = \frac{3}{4}c^2\nu_2 \tag{4.3}$$

Le rapport d'anisotropie vaut alors :

$$RA = \frac{4\nu_2}{3\nu_1 + \nu_2} \tag{4.4}$$

car nous avons supposé que $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}}$.

En supposant que la fréquence d'attaque de l'équation 4.1 est la même pour les sauts hors et dans les plans de base il vient alors :

$$RA = \frac{4}{\frac{3\nu_1}{\nu_2} + 1} = \frac{4}{3exp^{\frac{E_{pa} - E_{pe}}{kT}} + 1}$$
(4.5)

En prenant $E_{pa} - E_{pe} = 0,06$ eV, on trouve RA= 0,60 à 1110 K, valeur très proche de celle avancée par Hood *et al.* (RA=0,53 à 1110 K) [46]). Par contre, contrairement à ce qui est annoncé par ces auteurs, le RA calculé diminue lorsque la température diminue.

Cette anisotropie de diffusion de la lacune (qui n'est pas en général mise en évidence dans la littérature hormis dans le travail de Hood *et al.* précédemment cité) serait quelque peu contradictoire avec la croissance de boucles lacunaires dans le plan de base et favoriserait plutôt la croissance de boucles lacunaires dans un plan prismatique. Nous reviendrons sur ce résultat lors de la discussion.

4.3 Migration de l'interstitiel

Pour pouvoir estimer le coefficient de diffusion interstitiel, on a calculé tout d'abord les énergies de col entre toutes les configurations décrites dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps les calculs ont été realisés avec des cellules de 37 atomes. Pour chaque chemin, on a utilisé une grille de points k de type 4x4x6, et un pseudopotentiel USPP dans l'approximation GGA. Pour avoir une meilleure précision on a ensuite mené les calculs des cols directs en utilisant des cellules de simulation contenant 97 atomes. Le maillage considéré pour les points k a été de type 3x3x4. On emploie toujours un pseudopotentiel USPP et l'approximation GGA.

Huit positions intermédiaires sont utilisées pour évaluer le chemin de migration entre deux positions, nombre estimé suffisant pour obtenir un col bien représenté dans la plupart des situations.

Dans certains cas, la hauteur du point de col est très faible. Pour bien mettre le col en évidence, il a été parfois nécessaire d'introduire des points intermédiaires supplémentaires. Pour la mise en œuvre, les positions qui encadraient le point d'énergie maximale ont été utilisées comme points de départ et d'arrivée fixes pour une nouvelle relaxation comportant 4 points intermédiaires supplémentaires.

Ce type de calcul a été effectué pour évaluer l'énergie de migration entre les configurations o et bo. Dans ce cas, des relaxations supplémentaires ont été réalisées en introduisant 4 positions intermédiaires entre la configuration 6 et 7 (devenue 11 sur la Figure 4.5a).

La différence d'énergie entre la configuration intermédiaire la plus énergétique et celle du défaut initial donne accès à l'énergie d'activation du saut direct. On calcule de manière analogue l'énergie de saut entre le défaut final et initial.

A la Figure 4.5a, le ΔE entre les coordonnées de réaction 4 et 0 représente l'énergie de saut pour le chemin *o-bo* et le ΔE entre les coordonnées 4 et 12 donne accès à la valeur correspondant au saut *bo-o*. La Figure 4.6 illustre la configuration atomique du défaut *bo* et les déplacements des atomes voisins quand l'interstitiel *o* migre vers *bo*.

Tous les chemins entre deux défauts voisins ne conduisent pas nécessairement à un saut direct. Dans la situation où il y a un minimum local d'énergie parmi les configurations intermédiaires, on effectue une relaxation complète de cette position. Ce calcul révèle en général un défaut métastable.

En considérant cette approche, on a pu ainsi trouver de nouvelles configurations, qui se sont révélées localement stables après des calculs avec des cellules plus grandes (201 atomes).

Les valeurs des énergies de col pour tous les sauts directs sont présentées dans le Tableau 4.2. Plusieurs remarques peuvent être faites.

Une première concerne le défaut st, qui est un défaut très mobile. Il peut migrer vers une position *bo* (voir Figure 4.5d) avec une faible énergie d'activation estimée à 0,01 eV. Pour la migration st-dd et st-ddp2 l'énergie d'activation est du même ordre (0,01 eV).





FIG. 4.5: Cols de migration entre deux défauts interstitiels proches voisins; calculs réalisés avec une cellule de 97 atomes, dans l'approximation USPP-GGA.



FIG. 4.6: Configurations atomiques de la migration entre o (gauche) et bo (droite); entre les positions initiale et finale, on a représenté la cellule de plus haute énergie (le col).

	0	bo	bs	с	s	dd	ddp2	st
0		0,16					0,14	
bo	0,13		$0,\!21$				0,03	0,09
bs		0,09					0,23	0,16
с						0,00		
s						$0,\!11$		$0,\!16$
dd	0,27			0,23	0,22			0,03
ddp2	0,12	0,03					$0,\!05$	0,09
st		0,01			$0,\!25$	0,01	0,01	

TAB. 4.2: Energies de migration (en eV) entre configurations voisines, avec 97 atomes, pseudopotentiel USPP dans l'approximation GGA.

Il a été déjà signalé dans la littérature que la position c est peu stable [59]. Dans nos calculs, son énergie de formation est l'une des plus élevées. De plus, pour la migration c-dd, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence une énergie de col (voir Figure 4.5e).

Nous concluons donc que ce défaut est pratiquement instable. Ayant été inclus dans les premières versions du code Monte Carlo cinétique, il sera malgré tout pris en compte dans le calcul des coefficients de diffusion mais avec une énergie de migration nulle vers dd.

La migration du défaut *bo* (situé dans le plan basal) vers le défaut ddp2 (se trouvant dans un plan prismatique) et inversement est très intéressante (voir Figure 4.7). D'une part ce sont les défauts les plus stables, et d'autre part les énergies de migration sont très faibles (0,03 eV).

Le chemin *bs-bo* possède une énergie de migration $E_m = 0.11$ eV (Figure 4.5b), et c'est



FIG. 4.7: Chemin de migration entre les positions *bo* et ddp2; au milieu on trouve la position atomique intermédiaire de plus haute énergie.

le seul saut direct entièrement contenu dans le plan de base. Inversement, *bo-bs* requiert 0,23 eV pour la migration ce qui le positionne comme un saut relativement peu fréquent.

Vérité a effectué aussi des calculs de migration avec 97 atomes en utilisant le code de calcul SIESTA [25]. Ses résultats pour les énergies de migration sont reportés dans le Tableau 4.3. Les positions dd et c n'ont pas été considérées avec SIESTA, et d'autres structures de type st apparaissent dans ses calculs.

	0	bo	bs	ddp2	st
0		$0,\!22(+0,\!06)$		$0,\!18(+0,\!04)$	
bo	$0,\!22(+0,\!09)$		$0,\!27(+0,\!06)$	$0,\!11(+0,\!08)$	
bs		0,03(-0,06)			
ddp2	0,09(-0,03)	0,02(-0,01)			0,05(-0,04)
st				$0,\!02(+0,\!01)$	0,15(X)

TAB. 4.3: Energies de migration (en eV) entre défauts interstitiels voisins, avec 97 atomes obtenues avec SIESTA [25]; entre parenthèses la différence entre ces valeurs et les énergies de col obtenues avec VASP.

Le choix de Vérité d'expliciter trois défauts st différents en fonction de l'inclinaison du dumbbell par rapport à la direction [0001] fait, entre autres, que ses résultats de migration sont légèrement différents des nôtres. Comme expliqué dans le chapitre précédent, il n'y a pas lieu de faire cette différence avec VASP (soit parce que tous les défauts ont la même énergie, soit parce que l'un d'entre eux a une énergie trop élevée et qu'il n'est pas considéré). Ainsi les chemins de migration o-st ou bo-st passent par un "continuum" de défauts st, comme probablement c'est le cas pour un certain nombre de chemins de migration qui apparaissent dans nos simulations mais pas dans les siennes.

Les énergies de col issues de SIESTA varient par rapport à celles obtenues avec VASP. La plus grande différence provient de la migration du bo vers o et ddp2. Ces énergies de migration sont estimées plus élevées de 0,08 eV avec SIESTA. Les chemins o-bo, bo-bs et ddp2-st ont une énergie de migration plus faible de 0,05 eV par rapport à VASP. Les seules valeurs qui ne changent pas en fonction du code sont celles des migrations ddp2-bo et st-ddp2.

4.4 Migration en dehors du bioctaèdre

On considère la "boîte" associée au bioctaèdre formé par des atomes situés dans trois plans de base successifs (voir Figure 4.8).



FIG. 4.8: Représentation de la boîte contenant les défauts interstitiels les plus stables dans la structure hc du Zirconium.

Partant du défaut *bo*, l'un des plus stables d'après nos calculs, pour sortir de la boîte on peut envisager deux types de chemins. Le premier serait un chemin qui passerait par les configurations *bo-ddp2-st-ddp2-bo*. Ce parcours possède une énergie de col maximale de 0,09 eV et permet la migration de manière simple à longue distance suivant des directions de type $\langle a \rangle$.

Le deuxième chemin aurait la séquence bo-ddp2-st-dd-st-bo. L'énergie maximale est là encore de 0,09 eV et le défaut interstitiel possède une composante de déplacement parallèle à l'axe <c>.

Nous verrons que cette estimation rapide de l'énergie de migration n'est pas éloignée

des résultats obtenus grâce au code Monte Carlo développé pendant ce travail.

4.5 Principe de calcul du coefficient de diffusion

La détermination des barrières de migration entre les différentes configurations nous permet d'envisager une première estimation du coefficient de diffusion du défaut interstitiel dans le Zirconium hc.

Young et Elcock ont été parmi les premiers à étudier la migration de la lacune dans des alliages binaires en utilisant des techniques de simulation Monte Carlo [60]. Ils ont pris en compte les alliages cubiques centrés de type AB et cubiques à faces centrées B_3A . A partir de leurs résultats, les coefficients d'auto-diffusion sont calculés et comparés aux expériences.

Plusieurs hypothèses ont été introduites pour parvenir à calculer le coefficient de diffusion. La première affirme que dans une structure ordonnée, très peu de sites atomiques sont libres. Une deuxième suppose que les seuls déplacements atomiques autorisés sont ceux d'un atome vers un site premier voisin libre. La troisième hypothèse considère les lacunes comme des défauts ponctuels indépendants.

Dans le cas des alliages de type AB, seulement certaines séquences de saut, fortement corrélées entre elles, contribuent à la diffusion. Ces corrélations nécessaires expliquent les résultats expérimentaux à basse température, qui situent le coefficient d'auto-diffusion G entre les valeurs $1/a \leq G \leq a$, avec a qui dépend très peu de la température. Les alliages cubiques centrés AB présentent une valeur $a = \frac{3}{2}$ confirmée expérimentalement.

Les méthodes de simulation ont été développées avec l'objectif de mieux comprendre les résultats expérimentaux dans le cas de certains alliages et pour étudier leur capacité de prédiction dans d'autres cas. Une hypothèse simplificatrice dans le travail de Young et Elcock affirme que l'énergie de configuration d'un alliage binaire AB dépend seulement des énergies d'interaction entre premiers voisins V_{AA} , V_{BB} et V_{AB} . Moyennant ces hypothèses, les quantités suivantes sont introduites.

Probabilités de saut

Lorsque le saut de la lacune conduit à un changement d'énergie $\Delta E > 0$, la barrière à la migration est estimée à $\Delta E + U$ alors qu'elle n'est que de U pour le saut inverse, avec U l'énergie de point col.

Ainsi, la probabilité p'_i pour qu'un saut se produise dans la direction i pendant une

unité de temps est :

$$p'_{i} = K \cdot exp\left(-\frac{\Delta E_{i} + U}{kT}\right) \qquad pour \quad \Delta E_{i} > 0 \tag{4.6}$$

 et

$$p'_{i} = K \cdot exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \qquad pour \quad \Delta E_{i} < 0$$

$$(4.7)$$

avec K une constante cinétique. Dans notre cas, $K = 10^{13} Hz$ est prise égale à la fréquence de Debye du Zr.

La probabilité p'_i peut-être écrite sous la forme $p'_i = K \cdot exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \cdot p_i$ avec $p_i = exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)$ pour $\Delta E_i > 0$ et $p_i = 1$ pour $\Delta E_i < 0$.

Le facteur temps

Afin de déterminer le coefficient d'auto-diffusion de la lacune, il est nécessaire d'introduire le paramètre temps. Cela peut se faire au moins de deux façons.

La première consiste à choisir une unité de temps arbitraire, et à chaque intervalle de temps on évalue la probabilité de saut dans une direction quelconque. Un nombre aléatoire est utilisé pour déterminer si le saut s'effectue ou pas. La durée totale de résidence de la lacune à un endroit donné correspond à la somme des unités de temps consommées avant le saut.

Dans le cadre de ce modèle la lacune ne migre pas nécessairement pour chaque tirage aléatoire. De plus, le choix de l'unité de temps peut s'avérer délicat si l'on veut reproduire correctement le processus de résidence.

En procédant ainsi, il peut être montré que le temps de résidence moyen d'une lacune sur un site donné est fourni par l'expression :

$$\tau'_j = \left(\sum_j p'_i\right)^{-1} \tag{4.8}$$

La deuxième méthode se sert de ce constat et impose un saut à chaque tirage et associe à un site donné j, le temps de résidence τ'_{j} .

Un nombre aléatoire permet juste de choisir lequel des sauts i possibles est choisi. En moyenne ces deux modèles conduisent au même temps de résidence, mais le deuxième est plus efficace d'un point de vue numérique.

Dans le cadre de la deuxième méthode qui constitue l'algorithme dit du temps de résidence, le temps t est la somme de tous les temps de résidence successifs $t = \sum_{i=1}^{n} \tau_{j}$.

Pour notre code, on a utilisé l'algorhitme du temps de résidence.

Calcul de la diffusion de la lacune

Dans le modèle de Young et Elcock, on part d'une configuration initiale où tous les sites sont étiquetés. On introduit alors une lacune. A chaque saut, on évalue les probabilités p'_i compte tenu de l'environnement de la lacune. Ces probabilités sont calculées à partir des facteurs :

$$\Phi_1 = \frac{V_{AA} - V_{AB}}{kT} \qquad et \qquad \Phi_2 = \frac{V_{BB} - V_{AB}}{kT}$$
(4.9)

ou V_{AA} , V_{BB} et V_{AB} répresentent l'énergie d'interaction entre premiers voisins.

On calcule la durée de vie réduite τ_j pour la configuration initiale et on la rajoute au temps. Le tirage d'un nombre aléatoire permet de choisir la direction, et ensuite le saut est effectué.

Connaissant la trajectoire de la lacune, il est alors possible de déterminer son coefficient de diffusion en évaluant le déplacement quadratique moyen $r^2(t)$ au cours du temps. Pour une diffusion isotrope, D est le sixième de la pente de $r^2(t)$.

4.6 Implémentation de l'algorithme Monte Carlo Cinétique

Pour étudier la migration du défaut auto interstitiel dans le Zirconium hc, on a écrit un code Fortran basé sur l'algorithme décrit dans le paragraphe précédent.

La maille élémentaire de Zirconium est décrite par deux vecteurs de base primitifs qui forment un angle de 120° entre eux. Le troisième vecteur de base \vec{c} est perpendiculaire au plan formé par les deux premiers. Cette maille élémentaire contient deux atomes, et sa reproduction dans les trois directions de l'espace permet d'obtenir la structure hexagonale compacte.

Dans cette maille primitive, on peut identifier plusieurs positions possibles pour un défaut auto interstitiel du Zirconium. Par exemple, on a deux positions possibles pour les défauts o, bo et s, six pour bs, et douze pour dd, ddp2 et st. Au total, il y a 54 positions que les 8 défauts distincts peuvent occuper à l'intérieur de la maille élémentaire primitive.

Ainsi, la migration entre deux défauts interstitiels distincts va pouvoir s'effectuer de plusieurs façons. Prenons par exemple le défaut o décrit à la Figure 4.9. La migration o-bo, par exemple, peut s'effectuer de deux manières (vers le bas ou vers le haut), tandis que le saut o-ddp2 est envisageable de six manières différentes. Il faut noter que le défaut qu'on pourrait appeler o1 migre vers six positions ddp2, et le o2 vers les autres six positions ddp2 restantes.


FIG. 4.9: Migration du défaut *o* (une des deux positions possibles) vers tous les autres défauts vers lesquels il peut sauter.

Les sauts entre défauts ne s'effectuent pas forcement au sein de la même maille élémentaire primitive. L'interstitiel peut migrer vers une position se trouvant dans une maille voisine de celle de départ. Ce changement de maille est pris en compte dans le tableau qui dénombre tous les sauts possibles. Dans ce tableau, sur les premières trois positions de chaque ligne (qui représente un saut) on trouve les "coordonnées" de la maille élémentaire du défaut final. Chaque coordonnée peut prendre des valeurs comprises entre -1 et 1, 0 signifiant qu'il n'y a pas de changement de maille dans la direction considérée.

On renseigne également le nombre maximal de sauts possibles pour le défaut de départ. Cette valeur sera identique pour tous les sauts possibles d'un même défaut. Par exemple, pour chaque *o*, il y a 8 sauts possibles.

Notre tableau contient également un nombre entier compris entre 1 et 54 qui représente le type du défaut final. Par exemple 1 correspond au défaut o1, 2 au o2, 3 représente bo1 et ainsi de suite.

En dernière position, on renseigne la fréquence de saut du défaut considéré, calculée selon la formule d'Arrhenius présentée dans le paragraphe précédent. Cette valeur se calcule en prenant pour énergie de migration la valeur du col énergétique pour le saut considéré et pour fréquence d'attaque une valeur indépendante du saut et égale à $10^{13}Hz$, valeur proche de la fréquence de Debye du Zr.

Ce tableau comporte plus de 350 sauts possibles entre les différentes positions de l'in-

terstitiel, que ce soit à l'intérieur de la même maille élémentaire primitive ou pas. Pour caractériser un saut, on place d'abord les coordonnées relatives de la maille du défaut d'arrivée par rapport à celle du défaut de départ.

Les données du tableau servent d'entrée pour déterminer le vecteur déplacement du saut ainsi que les probabilités de transition p'_i et le temps de résidence. On lit également dans la subroutine d'initialisation la température, la position de départ du défaut et le nombre de sauts à effectuer pour calculer le coefficient de diffusion. On impose systématiquement un nombre de sauts supérieur à un million.

Etant donné la complexité du calcul, une routine de vérification des sauts est exécutée. Elle recherche le saut inverse, pour chaque saut d'un défaut A vers un défaut B, et additionne leur coordonnées. Si le résultat est (0,0,0), ce qui correspond à un retour au défaut de départ, les sauts sont validés.

L'exécution du programme proprement dit débute avec le calcul pour les 54 défauts de leur temps de résidence. Ce temps de résidence est pris comme l'inverse de la somme de toutes les fréquences de saut du défaut considéré. Cette boucle nous permet de déterminer le pas de temps minimum du programme Δt_{min} , qui est le temps de résidence le plus petit. Δt_{min} sera utilisé pour discrétiser la trajectoire du défaut, $\vec{r}(n\Delta t_{min})$ qui est écrit dans un fichier résultat et qui permettra de déterminer la trajectoire du défaut en fonction du temps pour évaluer le coefficient de diffusion.

Pour calculer le coefficient de diffusion, on fait appel à une autre routine qui détermine le parcours quadratique moyen en fonction du temps par la méthode dite de la fenêtre glissante. Pour chaque composante cartésienne *i*, le coefficient D_i correspondant est donné par $D_i = \frac{1}{2} \frac{(X)^2}{t}$.

4.7 Résultats

Les courbes caractéristiques obtenues pour trois températures différentes, 20 °C, 300 °C et 600 °C sont présentées à la Figure 4.10. Sur cette figure, on représente le déplacement quadratique moyen (en Å²) en fonction d'une unité arbitraire de temps.

En faisant varier T, on obtient la courbe d'Arrhenius représentée à la Figure 4.11. De cette courbe, on peut extraire facilement les grandeurs caractéristiques de la diffusion selon les directions basales $\langle a \rangle$ et suivant l'axe $\langle c \rangle$ (voir Tableau 4.4).

Ainsi, l'énergie d'activation obtenue est identique pour la migration dans le plan de base



FIG. 4.10: Courbe caractéristique du déplacement quadratique moyen obtenue avec le code Monte Carlo dans le plan de base et parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$ à 20° et 300°.



FIG. 4.11: Représentation d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'interstitiel dans les plans de base et parallèlement à l'axe <c>.

ou selon l'axe $\langle c \rangle$, et est d'environ 0.08 eV. Cette valeur est très proche de l'énergie barrière maximale rencontrée en suivant les chemins que nous avons imaginés pour que l'interstitiel puisse sortir du bioctaèdre (voir Sous-chapitre 4.4).

	a	$\parallel c$
$D_0 \ (cm^2/s)$	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$3,85\cdot10^{-3}$
$E_m \ (eV)$	0,08	0,08

TAB. 4.4: Paramètres caractéristiques du coefficient de diffusion auto interstitiel dans le Zirconium hc.

4.8 Discussion et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats concernant les énergies de migration de la lacune et des différents défauts auto interstitiels dans le Zirconium hc. Ceci nous a permis de proposer une estimation du coefficient de diffusion de la lacune en utilisant un modèle simple à deux sauts. Moyennant le développement d'un code Monte Carlo Cinétique, de donner une estimation du coefficient de diffusion du défaut auto interstitiel a été donnée.

Pour la lacune, nos résultats conduisent à une énergie de migration de l'ordre de 0,5 eV, légèrement plus faible pour les sauts qui quittent le plan de base que pour ceux contenus dans les plans denses. L'estimation faite du rapport d'anisotropie (RA=0,6) à 1110 K est proche de la valeur mesurée par Hood *et al.* [45] à cette même température (RA=0,53). En revanche, d'après nos calculs et en supposant que le mécanisme d'autodiffusion soit lacunaire, ce facteur devrait décroitre avec la température alors que Hood *et al.* ont mesuré l'inverse.

A partir de nos résultats, il est également possible de donner une estimation du coefficient d'autodiffusion à haute température. Les résultats de Horvath *et al.* [30] indiquent qu'à 1110 K, le coefficient d'autodiffusion du Zirconium est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-19} m^2/s$ alors que nos estimations varient entre 4 et $8 \cdot 10^{-18} m^2/s$ en prenant une énergie d'activation pour la diffusion égale à 2,5 eV (énergie de formation plus énergie de migration de la lacune) et un facteur de corrélation égal à 1. Là encore, compte tenu de la grande dispersion des valeurs estimées dans la littérature, on peut considérer que nos résultats sont en très bon accord avec les données disponibles. Il demeure en revanche une incohérence concernant l'énergie d'activation pour la diffusion, puisque d'après nos estimations, elle serait plus proche de 2,5 eV que des 3,2 eV prévus par exemple dans [30] à haute température.

Pour la diffusion de l'auto interstitiel, nos résultats prévoient une énergie d'activation proche de 0,08 eV inférieure aux estimations de Pichon *et al.* [37] de l'ordre de 0,3 eV obtenues à partir de mesures de friction interne. Nous n'avons pas observé d'anisotropie pour l'énergie de migration contrairement aux résultats obtenus par Osetsky *et al.* [61] en utilisant un potentiel empirique. Ce potentiel prévoit que l'énergie de migration parallèle à l'axe <c> vaut 0,15 eV alors que pour la migration dans le plan de base, elle serait de 0,06 eV. D'après les résultats de ces auteurs, à 300 °C (proche de la température des gaines combustible lors du fonctionnement du réacteur) $D_{pe} = 10^{-4} cm^2/s$ et $D_{pa} = 2 \cdot 10^{-5} cm^2/s$, à comparer à nos résultats $D_{pe} =$ $1, 4 \cdot 10^{-3} cm^2/s$ et $D_{pa} = 7 \cdot 10^{-4} cm^2/s$. On s'aperçoit là encore que les ordres de grandeur sont proches et que l'anisotropie, indépendante de la température dans notre cas, vaut 2 d'après nos calculs et 5 pour le potentiel empirique.

Ainsi, d'après nos résultats, le facteur d'anisotropie à 300 °C serait voisin de 0,43 pour la lacune et de 2 pour l'autointerstitiel.

L'anisotropie de diffusion de l'interstitiel favoriserait la croissance des boucles lacunaires dans le plan de base ou de boucles interstitielles dans les plans prismatiques ce qui conduit à un allongement des gaines. En revanche, la diffusion de la lacune aurait des effets opposés, mais étant donné le biais qui favorise la capture par les dislocations des interstitiels par rapport aux lacunes, il est possible que l'effet des interstitiels l'emporte. Dans [62], un modèle de dynamique d'amas est développé qui tient compte d'une diffusion anisotrope. Plus précisément il est montré dans ce travail qu'en adoptant une diffusion isotrope pour la lacune et anisotrope pour l'interstitiel telle que décrite dans [61] il est possible de rendre compte de la croissance des gaines. Ce modèle pourrait être repris à la lumière des résultats obtenus ici pour tester dans quelle mesure les coefficients de diffusion calculés peuvent reproduire la croissance observée expérimentalement.

Le travail présenté ici possède toutefois un certain nombre de limites. La première est issue des données de migration et de stabilité relative des configurations auto interstitielles, obtenues à partir des cellules contenant 97 atomes, que l'on sait être légèrement différentes de celles calculées avec les cellules contenant 201 atomes. Ce choix a été dicté par les limites informatiques. Déterminer les énergies de migration avec les grandes cellules aurait demandé en effet beaucoup trop de ressources.

L'utilisation d'une fréquence d'attaque unique en lieu et place d'une fréquence propre à chaque saut comme décrit par Vineyard [63] constitue aussi une approximation importante. Si sur le papier il est possible de déterminer *ab initio* les fréquences propres des cellules contenant les configurations interstitielles à l'équilibre et au point col, dans la pratique cela est dans notre cas certainement très coûteux.

Malgré ces limites, ce travail demeure à notre connaissance la seule tentative de calcul

complet du coefficient de diffusion des défaut ponctuels dans le Zirconium hc. Vérité a procédé dans sa thèse [25] à une analyse pertinente d'un chemin de diffusion pour l'interstitiel, mais son approche demeure néanmoins partielle.

Chapitre 5

Interaction H - amas de lacunes

5.1 Introduction

Dans les alliages de Zirconium soumis à l'irradiation en réacteur, les observations en microscopie électronique ont mis en évidence une formation importante de boucles de dislocations lacunaires dans les plans de base, associées à la croissance des gaines combustible [53]. Expliquer la formation et la croissance de ces boucles pourrait être la clé pour comprendre l'élongation macroscopique importante des gaines du réacteur observée pendant leur durée de vie.

Un certain nombre de modèles associent l'élongation macroscopique à la croissance des boucles lacunaires. Ainsi Woo [57] utilise la théorie de la cinétique chimique isotrope pour la modifier et introduire l'effet de l'anisotropie de diffusion des défauts ponctuels lors de l'évolution de la microstructure sous irradiation. Son modèle permettrait d'expliquer une croissance de boucles lacunaires dans le plan de base si par exemple la diffusion interstitielle était plus rapide dans les plans de base que perpendiculairement à ceux-ci.

Christien *et al.* [62] utilisent également la cinétique chimique anisotrope pour modéliser le comportement du Zr α sous irradiation en supposant une diffusion des défauts auto interstitiels cinq fois plus rapide dans le plan de base que parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$ et une diffusion lacunaire isotrope à 300 °C. Ce modèle est utilisé pour évaluer l'évolution des boucles de dislocations dans le Zirconium irradié dans un microscope électronique. Les paramètres utilisés, notamment en ce qui concerne le coefficient de diffusion, permettent de rendre compte d'une croissance préférentielle des boucles lacunaires dans les plans de base.

Selon notre modélisation, à 300 °C la diffusion de la lacune est 2,3 fois plus importante

dans le plan de base que perpendiculairement à celui-ci, et la diffusion de l'interstitiel est deux fois plus rapide parallèlement aux plans de base que parallèlement à l'axe <c>. Ainsi, les effets introduits par les anisotropies de diffusion des lacunes et interstitiels pourraient se neutraliser au moins partiellement.

On peut alors s'interroger sur l'influence de l'étape de germination des boucles lacunaires dans le processus d'élongation macroscopique, ce qui a motivé les calculs suivants. Ainsi, dans ce chapitre on s'est intéressés dans un premier temps aux énergies de formation des petits amas lacunaires. La deuxième partie est consacrée à l'étude de la stabilité des petits amas de lacunes en présence d'hydrogène. L'hydrogène est un produit de la corrosion en milieu aqueux dans le réacteur qui pénètre et diffuse vite dans le volume des alliages. Des études récentes menées par l'EPRI (Electric Power Research Institute) ont mis en évidence une élongation deux fois plus rapide dans des alliages de Zirconium contenant de l'hydrogène en solution solide ou sous forme d'hydrures. Ces résultats nous ont amenés à effectuer les calculs présentés ici.

Comme pour les travaux présentés dans les chapitres précédents, le code VASP a été utilisé pour effectuer l'ensemble des calculs suivants.

5.2 Amas lacunaires

5.2.1 Configurations atomiques

Partant de la monolacune décrite précédemment, des atomes supplémentaires proches voisins de la lacune ont été enlevés pour obtenir des amas lacunaires plus importants. Les configurations obtenues ont été relaxées à volume constant, égal à celui de la cellule idéale contenant 200 ou 96 atomes, en utilisant un potentiel USPP et l'approximation LDA. L'ensemble des configurations d'amas étudiés est schématisé à la Figure 5.1.

Pour la bilacune, deux configurations sont possibles. Soit on enlève un atome proche voisin contenu dans le plan basal de la monolacune, soit un premier voisin situé dans un autre plan basal. On parle alors soit de 'bilacune basale' soit de 'bilacune inclinée'.

On a retiré un atome du même plan que la bilacune basale pour former la 'trilacune basale'. Les trois lacunes composant cet amas forment un triangle équilatéral dans le plan de base.

Partant de la bilacune inclinée et enlevant un atome premier voisin des deux lacunes qui la forment on obtient la configuration appelée 'trilacune axez incliné' et qui forme un triangle







FIG. 5.1: Représentation graphique des amas de lacunes contenant de deux à cinq lacunes dans la matrice de Zirconium.

(o) 5lac tétra losange incliné

dans un plan pyramidal de première espèce.

Pour former la configuration 'trilacune axez vert' on a enlevé, à partir de la bilacune inclinée, un atome premier voisin uniquement pour l'une des lacunes qui la composent. Cette configuration est localisée aussi dans un plan pyramidal de première espèce.

L'amas 'quatre lacunes carré' est obtenu à partir de la trilacune axez vert et consiste en deux bilacunes basales dans des plans de base différents. Ainsi, l'amas forme un parallélogramme rectangulaire dans un plan pyramidal de première espèce.

La configuration 'quatre lacunes basale' consiste en deux bilacunes basales situées dans le même plan. Elles sont positionnées de sorte qu'elles forment un losange dans un plan basal.

Si on enlève un atome proche voisin pour deux des lacunes qui forment l'amas 'trilacune axez incliné', et dans le même plan basal que la troisième, on obtient un losange situé dans le plan pyramidal, configuration appelée 'quatre lacunes losange incliné'.

Si on enlève plutôt un atome premier voisin pour les trois lacunes de la configuration 'trilacune axez incliné', on a alors la première configuration tridimensionnelle appelée 'quatre lacunes tétraèdre'.

Les amas de cinq lacunes sont les plus grands amas étudiés de manière systématique dans ce travail. Trois de ces amas sont plans et trois sont tridimensionnels.

L'amas 'cinq lacunes pyramide carrée' se compose d'une configuration 'quatre lacunes carré' à laquelle on a retiré un premier voisin de tous les sommets.

En partant de la configuration 'quatre lacunes tétraèdre' on a retiré un atome dans chaque plan basal passant par le tétraèdre. Si l'atome retiré se retrouve dans le plan basal de trois lacunes, on forme la configuration 'cinq lacunes tétra losange horizontal'. Si l'atome est situé dans le plan de base contenant une seule lacune, l'amas construit est appelé 'cinq lacunes tétra losange incliné'. Les deux amas peuvent être assimilés à des configurations planes de quatre lacunes de type losange auxquelles on a retiré un atome supplémentaire situé dans un plan voisin (basal ou pyramidal).

Quant aux amas de cinq lacunes plans, on a deux configurations de type trapèze, 'cinq lacunes trapèze' et 'cinq lacunes trapèze droit'. Les deux amas sont situés dans des plans pyramidaux de première espèce.

La troisième configuration plane, 'cinq lacunes trapèze plan', forme également un trapèze mais dans un plan de base.

5.2.2 Energie de formation/liaison

Dans le Tableau 5.1, sont portées les énergies de formation et de liaison des amas décrits dans les paragraphes précédents. Ces calculs ont été effectués en utilisant des cellules avec 96 et 200 atomes à volume constant, potentiel USPP dans le cadre de l'approximation LDA.

Taille cellule	200 a	tomes	96 atomes		ΔE_{96-200}	
Type amas	E_f	E_l	E_f	E_l	E_f	E_l
2lac axez	3,77	0,14	3,84	0,14	0,07	0
2lac plan	3,90	0,01	3,96	0,02	0,06	0,01
3lac axez vert	5,72	0,14	5,82	0,15	0,10	0,01
3lac axez incliné	$5,\!53$	0,34	5,63	0,33	0,10	-0,01
3lac plan	5,67	0,19	5,79	$0,\!17$	0,12	-0,02
4lac axez carré	7,24	0,58	7,41	0,54	0,17	-0,04
4lac axez losange	7,30	$0,\!52$	7,45	0,50	0,15	-0,02
4lac plan	7,47	0,35	7,60	0,36	0,13	0,01
4lac tétraèdre	7,39	0,43	7,50	$0,\!45$	0,11	0,02
5lac axez pyram carrée	8,27	1,51	8,46	1,48	0,19	-0,03
5lac axez trapèze	8,74	1,04	9,05	0,89	0,31	-0,15
5lac axez trapèze droit	9,13	$0,\!65$	9,38	$0,\!56$	0,25	-0,09
5lac tétra losange horiz	8,97	0,80	9,13	0,81	0,16	0,01
5 lac tétra losange vert	8,94	0,84	9,11	0,83	0,17	-0,01
5lac trapèze plan	9,27	$0,\!51$	9,54	0,41	0,27	-0,10

TAB. 5.1: Energies de formation E_f et liaison E_l (en eV) des amas de lacunes calculées avec des cellules contenant 96 et 200 atomes, potentiel USPP et approximation LDA.

L'énergie de liaison (E_l) a été calculée en soustrayant N fois l'énergie de formation de la monolacune de l'énergie de formation d'un amas avec N lacunes. Les valeurs obtenues ont été inversées ce qui signifie qu'une valeur positive atteste d'une attraction effective.

La bilacune la plus stable est celle avec une composante selon l'axec.

Vérité a aussi étudié les amas de bilacunes avec le code SIESTA et des cellules de 95 atomes [25]. Selon ses calculs, la configuration de bilacune la plus stable est celle avec une composante c. Cette tendance est observée pour les trois métaux de transition de la colonne IV B étudiés (Ti, Zr, Hf).

Cette stabilité relative pourrait être reliée à la longueur de liaison atomique dans la structure du Zirconium qui est plus courte entre premiers voisins situés dans des plans de base différents qu'entre premiers voisins localisés dans le même plan de base.

Cette longueur de liaison peut expliquer aussi la stabilité de l'amas 'trois lacunes axez incliné', dont les atomes sont liés par deux liaisons premiers voisins interplanaires et une troisième liaison dans le même plan de base. L'amas de 'trois lacunes plan', avec trois liaisons premiers voisins dans le plan de base, est légèrement moins stable que le précédent. L'amas le moins stable présente une liaison interplanaire, une dans le plan de base et une entre deuxièmes voisins dans des plans de base différents.

Pour les quatre lacunes les mêmes règles concernant la liaison atomique permettent de comprendre qualitativement leur stabilité. Ainsi, l'amas le plus stable est le 'quatre lacunes axez carré'.

Pour la famille contenant 5 lacunes, l'amas le plus stable forme une pyramide avec une base carrée située dans un plan pyramidal. Son énergie de liaison est supérieure d'un tiers à celle du second amas le plus stable. Cet amas présente une configuration atomique à trois dimensions.

Les amas lacunaires situés dans le plan basal présentent l'énergie de formation la plus élevée parmi ceux de même taille. Cette tendance est observée pour toutes les familles d'amas, à l'exception des 3 lacunes.

Ce constat, qui semble contredire la germination préférentielle des amas lacunaires dans les plans de base, peut être mis en relation avec la structure hc du Zirconium. L'empilement des plans de base compacts, est de type ABABAB... Si on enlève un nombre important d'atomes dans un plan basal de type A par exemple pour former une boucle lacunaire, localement la structure prendrait la forme ABABBA... Or cela crée des empilements qui ne sont pas favorables du point de vue de la liaison chimique.

On peut cependant envisager que, si on enlève plus d'atomes, la longueur de liaison entre deux atomes des plans BB successifs pourrait diminuer jusqu'à devenir inférieure à la distance entre atomes premiers voisins dans le plan basal. Les contraintes qui apparaitraient alors, pourraient provoquer un glissement des plans de base et conduire à une zone fautée qui permettrait la relaxation du surplus d'énergie. Un tel glissement devrait provoquer une faute d'empilement et un plan de type C apparaît, avec une structure locale de type ABABCB... qui correspondrait aux boucles observées expérimentalement.

5.2.3 Discussion 96 - 200 atomes LDA

Les amas de lacunes ont été étudiés avec deux tailles de cellule différentes. Dans le Tableau 5.1, on retrouve les valeurs des énergies de formation et liaison pour les cellules de 96 et 200 atomes.

La stabilité relative parmi les amas de même taille ne change pas lorsque l'on modifie la taille de cellule. Cette observation reste valable pour l'énergie de liaison.

On peut remarquer cependant que pour les amas de cinq lacunes, trois configurations (axez trapèze, axez trapèze droit, trapèze plan) présentent un écart des énergies de formation et de liaison plus important que les autres. Cet écart est notable surtout pour l'énergie de liaison. Si l'on se réfère à la structure atomique de ces amas, il s'agit des configurations d'amas lacunaires plans.

Les configurations planes (qu'il s'agisse du plan basal ou pyramidal), qui ont une énergie de formation plus élevée que celle des amas tridimensionnels, subissent des diminutions d'énergie plus importantes que celles des configurations à trois dimensions lorsque l'on augmente la taille de la cellule. Ainsi les amas plans, en principe moins stables que les amas à trois dimensions pour les tailles de cellule utilisées, pourraient voir leur stabilité accrue si l'on augmentait la taille de la cellule de simulation.

Puisque la stabilité relative des amas lacunaires est qualitativement la même pour les deux tailles de boîte, les calculs ont été poursuivis avec une cellule de 96 atomes, ceci afin de minimiser le temps et les ressources de calcul.

5.2.4 Comparaison LDA - GGA

Bien que l'approximation LDA soit réputée plus adaptée que la GGA pour étudier les défauts lacunaires en raison d'une meilleure description des surfaces libres, nous avons également étudié la stabilité des amas de lacunes dans le cadre de la GGA. Dans le Tableau 5.2 on présente l'énergie de formation des amas obtenue en utilisant les deux approximations. Ces énergies ont été calculées avec un potentiel USPP, à volume constant et une cellule de 96 atomes.

On constate que les valeurs calculées dans le cadre de la GGA sont systématiquement plus faibles que celles obtenues avec la LDA. L'écart entre les deux approximations est relativement constant pour tous les amas à l'exception de la configuration 'cinq lacunes axez trapèze' pour des raisons que nous n'avons pas réussi à élucider. Par contre, l'énergie d'un

Taille amas	LDA	GGA	ΔE
2lac axez	3.84	3.68	0,16
2lac plan	3,96	3,77	0,19
3lac axez vert	5,82	5,56	0,26
3lac axez incliné	5,63	5,37	0,26
3lac plan	5,79	5,51	0,26
4lac axez carré	7,41	7,06	0,35
4lac axez losange	7,45	7,06	0,39
4lac plan	7,60	$7,\!16$	0,44
4lac tétraèdre	7,50	7,08	0,42
5lac axez pyram carrée	8,46	7,97	0,49
5lac axez trapèze	9,05	9,00	$0,\!05$
5lac axez trapèze droit	9,38	8,96	0,42
5lac tétra losange horiz	9,13	8,58	$0,\!55$
5lac tétra losange vert	9,11	8,59	$0,\!52$
5lac trapèze plan	9,54	9,03	$0,\!51$

TAB. 5.2: Energies de formation (eV) calculées avec des cellules contenant 96 atomes à volume constant avec un pseudopotentiel ultra-doux et les approximations LDA et GGA.

amas de type trapèze droit elle aussi contenue dans un plan pyramidal est comparable à celle des autres amas.

Hormis dans le cas précédemment commenté, les différences entre résultats LDA et GGA ne sont pas significatives et pour cette raison, pour la suite des calculs, nous avons utilisé uniquement l'approximation LDA.

5.2.5 Effet du volume

Les calculs avec une cellule de 96 atomes en utilisant un potentiel USPP et approximation LDA ont été relaxés jusqu'à une pression nulle. Les résultats des énergies de formation après cette relaxation supplémentaire sont reportés dans le Tableau 5.3.

Les écarts entre résultats à volume constant et à pression nulle sont relativement constants pour les amas de même famille dans le cas des bi et tri lacunes. A partir de quatre

Taille amas	V ct	P=0	ΔE
2lac axez	3,84	3,81	0,03
2lac plan	3,96	3,94	0,02
3lac axez vert	$5,\!82$	5,71	0,11
3lac axez incliné	$5,\!63$	5,55	0,08
3lac plan	5,79	5,70	0,09
4lac axez carré	7,41	6,74	$0,\!67$
4lac axez losange	7,45	6,83	$0,\!62$
4lac plan	7,80	7,46	0,34
4lac tétraèdre	7,50	7,41	0,09
5lac axez pyram carrée	8,46	8,23	0,23
5lac axez trapèze	9,05	6,91	2,14
5 lac axez trapèze droit	9,38	8,44	0,94
5lac tétra losange horiz	9,13	8,99	0,14
5 lac tétra losange vert	9,11	8,91	0,20
5lac trapèze plan	9,54	7,96	$1,\!58$

TAB. 5.3: Energies de formation (eV) obtenues en utilisant des cellules de 96 atomes à volume constant et pression constante (nulle) avec un potentiel USPP et l'approximation LDA.

lacunes, les écarts d'énergie de formation sont plus erratiques pour des amas de même taille. Pour les amas contenant cinq lacunes, on remarque notamment la différence de 2.14 eV pour une même configuration à volume constant et à pression nulle. De manière générale, les amas plans relaxent plus que les amas à trois dimensions.

A la Figure 5.2 on représente la configuration de l'amas de 5 lacunes dans le plan basal qui subit une diminution d'énergie de 1,58 eV après la relaxation de volume.

On peut constater la contraction qui apparaît entre les plans de base situés immédiatement en dessous et au dessus du plan de l'amas. Les atomes marqués avec un X se situent à une distance atomique d = 3.5 Å à comparer avec d = 4.6 Å lors des relaxations à volume constant.

Sur la Figure 5.3 est représenté un autre amas plan, situé dans un plan pyramidal qui a subi une relaxation de 2,14 eV. Cet amas se trouve entre les trois atomes marqués avec des croix. La distance entre l'atome de gauche et les deux de droite est d = 3.13 Å après relaxation du volume, à comparer à environ 3.35 Å avant relaxation.

Le rapprochement entre certains atomes après relaxation à pression nulle traduit une forte relaxation dans la matrice du Zirconium ce qui pourrait expliquer la forte baisse d'énergie de formation pour des amas plans suite à une relaxation complète.

Cependant, dans le cas des amas contenus dans le plan de base notamment, les défauts plans créés ne sont pas suffisamment étendus pour permettre un rapprochement suffisant entre deux plans du même type (AA par exemple), qui pourrait générer le glissement d'un des plans. C'est seulement suite à ce glissement que l'on pourrait observer une faute d'empilement et la boucle de dislocation associée dans le cas d'un amas dans le plan de base.



FIG. 5.2: Configuration atomique de l'amas 'cinq lacunes trapèze plan'; les atomes de couleur claire représentent la structure du Zirconium relaxée à volume constant; les atomes de couleur foncée représentent les positions finales du système après la relaxation jusqu'à pression nulle. Les atomes marqués par une croix ont subi de fortes relaxations.

5.2.6 Discussion

Dans cette partie du travail, nous présentons les résultats obtenus concernant les petits amas de lacunes dans la matrice de Zirconium, en partant de la bilacune et en allant jusqu'à une taille de cinq lacunes. Les configurations planaires et tridimensionnelles ont été analysées et décrites du point de vue de la configuration spatiale.

Les résultats obtenus ne sont pas concluants pour expliquer la formation préférentielle des boucles de dislocations lacunaires dans les plans de base. En particulier nous avons observé



FIG. 5.3: Configuration atomique de l'amas 'cinq lacunes axez trapèze'; les atomes de couleur claire représentent la structure du Zirconium relaxée à volume constant; les atomes de couleur foncée représentent les positions finales du système après la relaxation jusqu'à pression nulle. Les atomes marqués par une croix ont subi de fortes relaxations.

qu'un amas plan de cinq lacunes possède une énergie de formation plus faible dans le plan pyramidal de première espèce que dans le plan basal après relaxation à pression nulle.

Cependant, les variations importantes d'énergie de formation constatées aussi bien après l'augmentation de la taille de la cellule de calcul qu'après la relaxation du volume de la cellule montrent que les tailles de boite de simulation utilisées ne permettent pas de conclure de manière catégorique quant à l'énergie de formation des petits amas de lacunes. Les résultats obtenus doivent donc être considérés à titre indicatif, et montrent en particulier que l'étude d'amas plus conséquents relève certainement de simulations autres que *ab initio*.

A ce stade, il n'est donc pas possible de conclure quant à la stabilité relative des différentes configurations d'amas lacunaires. Les amas de faible taille dans les plans de base ne sont pas les plus stables. Soulignons tout de même que, nos résultats en termes de relaxation complète laissent présager qu'au delà d'une certaine taille d'amas, la relaxation dans le plan de base pourrait donner lieu à une faute d'empilement peu énergétique, conduisant à une meilleure stabilité relative par rapport notamment aux amas tridimensionnels.

Signalons que des études menées avec un potentiel empirique ont montré que les amas de lacunes dans les plans prismatiques ont une énergie de formation plus faible que les amas de même taille situés dans les plans de base au delà de 150 lacunes [61]. Les auteurs signalent que ce phénomène est dû à l'apparition d'une faute d'empilement dans les amas du plan de base lorsque la taille de l'amas dépasse les 50 lacunes.

Les observations expérimentales montrent que sous irradiation, ce sont les amas lacunaires dans le plan de base et non dans le plan prismatique qui se développement. Cette étude, quelque peu en contradiction avec les observations expérimentales, montre clairement qu'une analyse complète de la stabilité des amas de lacunes dans le Zirconium dépasse largement le cadre des seules modélisations *ab initio*. Une telle analyse doit prendre en compte non seulement des simulations à l'échelle atomique, mais probablement aussi des simulations à des échelles supérieures capables de décrire les interactions élastiques entre boucles de dislocations.

Nos résultats montrent cependant que, dès la bilacune, il existe une énergie d'attraction entre lacunes qui pourrait favoriser leur agglomération en conditions d'irradiation.

5.3 Influence de l'hydrogène

Comme mentionné précédemment, des études récentes menées aux Etats Unis par l'organisme qui fédère la recherche dans le domaine de la production d'électricité, ont révélé que l'hydrogène joue un rôle important dans la croissance des gaines et que sa présence accélère ce processus. Pour étudier l'influence de cet élément, un atome d'hydrogène a été placé à proximité des amas de lacunes analysés dans la première partie du chapitre. Les configurations ainsi obtenues ont été étudiées.

5.3.1 Energie de liaison

Dans le Tableau 5.4, on a reporté les énergies de liaison de l'hydrogène avec les amas de lacunes. Pour déterminer ces valeurs, nous avons rajouté un atome de H dans toutes les cellules contenant des amas lacunaires étudiés auparavant. De plus, pour considérer l'influence de la position initiale sur l'énergie de liaison, l'atome de H a été placé dans différentes positions de la maille du Zr. Pour chaque emplacement de départ l'hydrogène occupe une position interstitielle *tétragonale* de la structure hc idéale.

Pour obtenir les énergies de liaison de l'hydrogène avec les amas de lacunes, l'énergie de formation de l'hydrogène dans la maille idéale $(E_f^H = -3.94eV)$ a été calculée dans un premier temps. Ensuite, on a déduit cette valeur et celle de l'énergie totale de la cellule avec un amas de lacunes, de l'énergie totale de la cellule contenant le même amas et l'atome d'hydrogène. Les valeurs obtenues ont été inversées de sorte qu'une quantité positive atteste d'une attraction.

Toutes les valeurs du Tableau 5.4 sont positives ce qui signifie que le système cède de l'énergie pour former le défaut en question. L'hydrogène présente l'affinité la plus grande

Taille amas	E_l
monolac	0,22
2lac axez	0,30
2lac plan	0,31
3lac axez vert	0,36
3lac axez incliné	0,23
3lac plan	0,23
4lac axez carré	0,22
4lac axez losange	$0,\!65$
4lac plan	0,28
4lac tétraèdre	0,26
5lac axez pyram carrée	0,12
5lac axez trapèze	$0,\!13$
5lac axez trapèze droit	0,38
5lac tétra losange horiz	$0,\!55$
5 lac tétra losange vert	0,36
5lac trapèze plan	0,09

TAB. 5.4: Energies de liaison (eV) calculées avec des cellules contenant 96 atomes à volume constant et avec un potentiel USPP et approximation LDA.

 $(E_b = 0, 65eV)$ pour l'amas 'quatre lacunes axez losange', qui forme un losange dans un plan pyramidal de première espèce.

Compte tenu des observations émises dans le paragraphe précédent, les résultats sont qualitatifs car les cellules contenant 96 atomes ne sont probablement pas suffisantes pour étudier des amas de défauts de cette taille. Pour obtenir des résultats plus fiables, il faudrait augmenter la taille de la cellule de simulation, de manière à faire converger les calculs à volume constant et pression nulle.

Cependant, même à titre indicatif, nos résultats montrent que l'hydrogène peut piéger la monolacune et favoriser la formation de petits amas lacunaires. Cette stabilisation doit permettre une germination plus rapide des amas lacunaires devant conduire à la formation des boucles lacunaires qui entrainent la croissance des gaines. Dans ce cas, en admettant que c'est la germination des amas lacunaires qui constitue l'étape limitant la croissance, nos résultats permettent de comprendre l'influence de H dans le processus d'élongation des gaines.

5.3.2 Configurations atomiques

A la Figure 5.4, sont représentés les différents amas lacunaires dans la structure du Zirconium en présence d'un atome d'hydrogène. Les lacunes sont assimilées aux atomes transparents. On présente la position initiale de l'hydrogène par un atome transparent de taille plus petite que celle des atomes de Zirconium. Sa position après relaxation est représentée par un petit atome de couleur foncée.

Il a été déjà observé que la position stable de l'hydrogène interstitiel dans la structure de Zirconium est la position tétragonale (voir Figure 3.1 du Chapitre 3). Rappelons que cette position se trouve à 3/4 de la distance interplanaire en dessous d'un atome de Zr, soit 1.93 Å de celui-ci, la distance entre H et les atomes de Zr dans le plan de base étant d'environ 2 Å.

Dans de nombreux cas, l'hydrogène parcourt une distance importante par rapport à son emplacement initial pour trouver une position d'équilibre (voir Figures 5.4g, 5.4j, 5.4l et 5.4n). Ces configurations présentent les énergies de liaison les plus fortes, seul l'amas 'cinq lacunes têtra losange horiz' étant comparable. Pour ces amas, l'hydrogène est situé à 2,2 - 2,3 Å par rapport à ses premiers voisins.

Lorsque l'hydrogène ne peut pas retrouver un environnement tétragonal, il s'entoure de trois, voire de deux atomes de Zirconium premiers voisins. En général, son énergie de liaison semble augmenter en même temps que la distance aux premiers voisins diminue.

Dans le cas particulier de la configuration contenant cinq lacunes dans le plan de base, l'hydrogène possède un environnement constitué de 2 atomes de Zirconium qui se rapprochent de façon significative (3,87 Å au lieu de 4,58 Å), comme illustré à la Figure 5.5.

5.4 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre essaye d'apporter de nouveaux éléments concernant la formation des amas lacunaires dans le Zirconium. Ces amas sont les précurseurs des boucles lacunaires dans les plans de base observées expérimentalement.

Dans la première partie, une analyse des configurations des amas lacunaires jusqu'à cinq lacunes a été menée. Cette analyse a révélé une énergie de formation plus importante pour les amas situés dans les plans de base que pour des amas de même taille situés dans des





(g) 4lac losange pyramidal $E_l =$ (h) 4lac carré pyramidal $E_l =$ (i) 4lac losange basal $E_l = 0, 28 \ eV$ 0, 65 eV 0, 22 eV



 $0, 13 \ eV$

FIG. 5.4: Représentation des amas contenant de deux à cinq lacunes dans la matrice de Zirconium en présence d'un atome de H. Figures obtenues après relaxation à volume constant.

FIG. 5.5: Configuration atomique de l'amas '5 lacunes trapèze basal' avec un atome de H; les cercles transparents marquent les positions atomiques des atomes de Zr avant l'introduction de l'atome de hydrogène.

plans pyramidaux. Cela peut être dû à une taille insuffisante pour observer les phénomènes de rapprochement entre plans suivi d'un glissement local, phénomènes qui apparaissent lors de la formation des boucles de dislocations lacunaires dans le plan de base.

Néanmoins, les résultats de ce travail pourront servir de point d'entrée pour des modèles de simulation à une échelle plus grande de type cinétique chimique [61, 62], pour lesquels les énergies de liaison des amas de faible taille constituent des paramètres d'entrée. Ce type de modélisation, paramétrée par des résultats *ab initio* pourrait apporter des précisions supplémentaires sur l'évolution des amas de lacunes sous irradiation.

Dans la deuxième partie, des résultats concernant l'interaction de petits amas lacunaires avec l'hydrogène ont été présentés. L'hydrogène présente une affinité marquée pour les amas de lacunes. Ainsi, sa diffusion vers les amas lacunaires de faible taille contribuerait à les stabiliser et pourrait être un facteur important lors de la croissance des composants du réacteur sous irradiation. Cette affinité de l'hydrogène pour les amas de lacunes corrobore les études récentes qui ont montré une augmentation de la vitesse d'élongation des gaines en présence de cet élément.

Chapitre 6

Conclusion

L'industrie nucléaire présente une particularité importante en ce qui concerne la sollicitation des matériaux de structure utilisés - la création importante de défauts ponctuels. Ce phénomène lié à l'irradiation fait apparaître en conditions d'utilisation des concentrations en défauts très supérieures à celles observées à l'équilibre thermodynamique.

Les défauts ponctuels diffusent très vite dans la structure des matériaux irradiés et forment des amas de défauts, voire des boucles de dislocations. Si les boucles de dislocations ont été observées et caractérisées par diverses méthodes expérimentales, très peu de données sont en revanche disponibles en ce qui concerne les étapes antérieures à leur formation.

Pour pallier ce manque d'information, des simulations numériques ont commencé à se développer avec l'essor de l'outil informatique. Ces simulations ont été appliquées tout d'abord aux matériaux cubiques, qui sont les plus simples à étudier.

Ainsi, on a pu observer que, dans les métaux cubiques centrés, une configuration interstitielle est clairement plus stable que les autres positions possibles dans cette structure, ceci en accord avec les résultats expérimentaux.

Les gaines du réacteur sont constituées d'alliages de Zirconium, métal ayant une structure cristallographique hexagonale compacte. Dès les années 60, on a observé que ces gaines, des tubes de 4 mètres de long, s'allongent de manière significative au cours du fonctionnement.

Les nombreuses expériences conduites pour essayer d'élucider ce phénomène ont fourni des explications très diverses. Cette élongation semble cependant associée à l'évolution des défauts ponctuels créés sous irradiation.

Pour le Zr, les simulations numériques ont été moins nombreuses que pour les métaux cubiques, notamment à l'échelle atomique. Notre travail s'inscrit dans les études ayant pour but de déterminer les mécanismes atomiques qui engendrent la déformation macroscopique.

Après une brève introduction, le deuxième chapitre présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le code VASP qui s'appuie sur cette théorie. La DFT à été mise à l'épreuve pour de nombreux matériaux et systèmes multi atomiques, et constitue à l'heure actuelle une des méthodes de simulation atomiques les plus précises.

Dans le troisième chapitre, la structure atomique et la stabilité thermodynamique des défauts ponctuels est étudiée en partant de considérations de symétrie de la structure hexagonale. Notons que les expériences antérieures ont permis de caractériser de manière indirecte un (voire deux) défauts de type interstitiel. Nos résultats mettent en évidence au moins quatre configurations stables différentes dans une fourchette de 0,11 eV, et trois autres plus énergétiques d'à peu près 0,1 eV. Cette précision des calculs, bien que proche de la limite d'erreur, montre que dans la structure hexagonale compacte en général (et dans celle du Zirconium en particulier), on ne peut pas parler d'auto interstitiel au singulier. L'énergie de formation de la lacune d'environ 2 eV est légèrement plus basse que celle estimée à partir des expériences.

Les volumes de formation ont été plus difficilement calculés. Des variations importantes apparaissent lorsque l'on change la taille de la cellule de simulation, le pseudopotentiel utilisé ou l'approximation utilisée pour calculer le terme d'échange et corrélation.

Pour la lacune, le volume de formation moyen autour de $0, 5V_a$, est proche de la valeur attendue pour les métaux de transition. Les interstitiels présentent, par contre, des volumes de formation proches de zéro alors que dans les métaux de transition des valeurs proches du volume atomique sont en général attendues. Ces résultats suggèrent que le biais attribué aux auto interstitiels (attirés plus fortement que les lacunes par les dislocations) est plus faible que pour les métaux cubiques par exemple.

Il faut souligner qu'au cours de ce travail, on a utilisé des ordinateurs parallèles qui délivrent une grande puissance de calcul. Les résultats ainsi obtenus sont le meilleur compromis entre précision et temps de calcul. Cependant, on ne peut pas les considérer comme définitifs, même si à l'heure actuelle il est difficile de dépasser ces limites machine.

Parmi les paramètres qui peuvent entraîner des erreurs, l'analyse de nos résultats doit tenir compte de la taille de boîte utilisée (200 atomes), qui n'est pas assez importante pour qu'on puisse négliger totalement les interactions entre le défaut et ses images dues aux conditions aux limites périodiques. En principe, ces interactions peuvent être calculées en utilisant l'élasticité linéaire. La durée du projet n'a pas permis ce développement, qui dépasse le cadre du projet initial. Nos calculs ne tiennent pas compte non plus d'un deuxième paramètre, l'énergie liée aux modes de vibration du réseau à 0 K (énergie du point zéro).

Ces deux approximations, ainsi que celles inhérentes à la DFT font que les variations d'énergie de formation entre configurations de 0,11 eV précédemment mentionnés se situe probablement à la limite de précision de la méthode numérique utilisée.

Dans le quatrième chapitre, les résultats issus des calculs *ab initio* sur la structure des défauts ponctuels ont été utilisés pour estimer les coefficients de diffusion de la lacune et de l'interstitiel dans le Zirconium.

Pour ce qui est de la lacune, on a utilisé un modèle simple à deux sauts. L'énergie de migration est d'environ 0,5 eV, légèrement plus faible le long de l'axe $\langle c \rangle$ que selon les directions $\langle a \rangle$. Le rapport d'anisotropie de diffusion (RA = 0,6) est proche de la valeur (RA = 0,53) mésurée par Hood et al. [45] à une température de 1100 K. Lorsque la température baisse, si on suppose un mécanisme de diffusion lacunaire, le rapport d'anisotropie calculé diminue, alors que les auteurs ont mesuré l'inverse, sans que l'on puisse expliquer simplement ce désaccord.

On peut estimer le coefficient d'auto-diffusion à haute température si on adopte pour l'énergie d'activation la valeur $E_a \simeq 2, 5eV$ obtenue grâce à nos calculs. Cette valeur est toutefois inférieure à $E_a = 3, 2eV$ mentionnée dans [30]. Compte tenu de la dispersion des valeurs de la littérature on peut cependant considérer nos résultats en bon accord avec les valeurs estimées à partir des observations expérimentales.

Concernant les coefficients de diffusion, d'après [30] on a, à 1110 K $D \simeq 8 \cdot 10^{-19} m^2/s$, alors que nos estimations varient entre 4 et $8 \cdot 10^{-18} m^2/s$ en prenant un facteur de corrélation égal à 1.

L'énergie d'activation calculée pour la diffusion de l'auto interstitiel est proche de 0,08 eV, inférieure aux estimations ($E_a = 0, 3 \ eV$) obtenues par des mesures de frictions interne [37] ou par des simulations à l'échelle atomique en utilisant un potentiel empirique ($E_a = 0, 06 - 0, 15eV$) [61]. Les calculs avec un potentiel empirique suggèrent une anisotropie de diffusion plus marquée, environ 5 fois plus élevée dans les plans de base que parallèlement à la direction $\langle c \rangle$ à une température de 300 °C. Nos résultats concernant l'anisotropie sont indépendants de la température et proches d'une valeur d'environ 2.

L'anisotropie de diffusion de l'auto interstitiel peut favoriser la croissance des boucles lacunaires dans les plans de base et des boucles interstitielles dans les plans prismatiques. Cette anisotropie conduirait à un allongement des gaines. Même si la diffusion de la lacune peut avoir les effets opposés, le biais qui favorise la capture des interstitiels par les dislocations au détriment des lacunes pourrait l'emporter. Un modèle de dynamique d'amas qui tient compte d'une diffusion isotrope pour la lacune et anisotrope pour l'interstitiel est décrit dans [59]. Ce modèle est développé dans [62], et pourrait être repris à la lumière des résultats obtenus dans ce travail, pour tester dans quelle mesure les coefficients de diffusion calculés peuvent reproduire la croissance observée expérimentalement.

Les limites principales de cette partie du travail résident dans le choix de la taille des cellules de simulation, et dans l'utilisation d'une fréquence d'attaque unique au lieu d'une fréquence propre à chaque saut (voir [63]).

Les énergies de migration ont été évaluées en utilisant des cellules de 96 atomes qui conduisent à des résultats légèrement différents de ceux obtenus avec 200 atomes lors des calculs de stabilité. Néanmoins, vu le nombre des calculs de migration effectués, ce choix s'est imposé par une limitation des ressources informatiques.

La puissance de calcul est également le facteur limitant dans le calcul des fréquences propres des configurations interstitielles à l'équilibre et au point col. Si sur le papier il est possible de déterminer ces fréquences *ab initio*, en pratique cela aurait demandé beaucoup trop de ressources.

Ces approximations ont été adoptées pour effectuer ce qui, à notre connaissance, demeure le seul calcul complet du coefficient de diffusion des défauts ponctuels dans le Zirconium hc. Vérité a analysé lors de sa thèse [25] un chemin de diffusion de l'interstitiel, mais son approche reste toutefois partielle.

Le dernier chapitre de ce manuscrit présente l'analyse de la formation des amas lacunaires, précurseurs des boucles lacunaires observées expérimentalement, et l'influence de l'hydrogène sur ces amas. Les configurations jusqu'à cinq lacunes ont été étudiées. Lors de ces analyses, on a révélé une énergie de formation plus importante pour les amas situés dans les plans de base que pour les amas contenus dans des plans pyramidaux.

Des études antérieures, menées en utilisant un potentiel empirique [61], ont mis en évidence un rapprochement entre plans suivi d'un glissement local lors de la formation des boucles de dislocation dans le plan de base, pour des amas contenant quelques dizaines de lacunes. La taille de nos amas est insuffisante pour mettre en évidence ce phénomène. Cependant, les données pourront être utilisées comme paramètres d'entrée pour des modèles de simulation à une échelle plus grande (de type cinétique chimique par exemple) qui utilisent les énergies de liaison des amas de faible taille. Enfin, ces résultats nous permettent d'affirmer qu'il y a une forte interaction entre l'hydrogène et les amas lacunaires dans le Zirconium. Sa diffusion vers les amas de faible taille pourrait se poursuivre alors pour induire une stabilisation. Cette contribution de l'hydrogène à la croissance des amas lacunaires est une piste qui mérite être d'avantage suivie, nos résultats venant conforter des études récentes qui ont montré une augmentation de la vitesse d'élongation des gaines en présence d'hydrogène.

Bibliographie

- [1] Madelung O. Introduction to Solid-State Physics. Springer-Verlag, 1995.
- [2] Ashcroft N.W. et Mermin N.D. Solid State Physics. Brooks Cole, 1976.
- [3] Parr R.G. et Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford University Press, 1994.
- [4] Daw M.S. et Baskes M.I. Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12) :6443–6453, 1984.
- [5] Hohenberg P. et Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B) :B864– B871, 1964.
- [6] Kohn W. et Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, 1965.
- [7] Monkhorst H.J. et Pack J.D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12) :5188–5192, 1976.
- [8] Domain C. Simulations atomiques ab-initio des effets de l'hydrogène et de l'iode dans le zirconium. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002.
- [9] Feynman R.P. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4) :340–343, 1939.
- [10] Allen M.P. et Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Oxford University Predd, 1989.
- [11] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892–7895, 1990.

- Blochl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24) :17953–17979, 1994.
- [13] Perdew J.P. et Chevary J.A. et Vosko S.H. et Jackson K.A. et Pederson M.R. et Singh D.J. et Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671– 6687, 1992.
- [14] Perdew J.P. et Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12) :8800–8802, 1986.
- [15] Carling K. et Wahnström G. et Mattsson T.R. et Mattsson A.E. et Sandberg N. et Grimvall G. Vacancies in metals : From first-principles calculations to experimental data. *Physical Review Letters*, 85(18) :3862–3865, 2000.
- [16] Shin D. et Wolverton C. First-principles study of solute-vacancy binding in magnesium. Acta Materialia, 58(2):531 – 540, 2010.
- [17] Perdew J.P. et Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048–5079, 1981.
- [18] Ceperley D.M. et Alder B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566–569, 1980.
- [19] Kresse G. et Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmentedwave method. *Physical Review B*, 59(3) :1758–1775, 1999.
- [20] Henkelman G. et Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22) :9978–9985, 2000.
- [21] Nguyen-Manh D. et Horsfield A.P. et Dudarev S.L. Self-interstitial atom defects in bcc transition metals : Group-specific trends. *Physical Review B*, 73(2) :020101, 2006.
- [22] Han S. et Zepeda-Ruiz L.A. et Ackland G.J. et Car R. et Srolovitz D.J. Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulations. *Journal of Applied Physics*, 93(6):3328–3335, 2003.

- [23] Domain C. et Becquart C.S. Ab initio calculations of defects in fe and dilute fe-cu alloys. *Physical Review B*, 65(2) :024103, 2001.
- [24] Willaime F. Ab initio study of self-interstitials in hcp-zr. Journal of Nuclear Materials, 323(2-3):205 – 212, 2003.
- [25] Vérité G. Structure, stabilité et mobilité des défauts ponctuels dans le zirconium hexagonal compact : étude ab-initio. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [26] Jong K. Lee, editor. Interatomic Potentials and Crystalline Defects. AIME, New York, 1981.
- [27] Domain C. et Legris A. Ab initio atomic-scale determination of point-defect structure in hcp zirconium. *Philosophical Magazine*, 85(4-7 SPEC. ISS.) :569–575, 2005.
- [28] Buckley S.N. Properties of reactor materials and the effects of radiation damage : Proceedings of the international conference held under the auspices of the Berkeley Nuclear Laboratories, UK, in May June 1961) (London, Butterworths, xvi + 562 pages. 1962. 126s. Journal of Nuclear Materials, 7 :221-+, 1962.
- [29] Hood G.M. Diffusion and vacancy properties of [alpha]-zr. Journal of Nuclear Materials, 139(3):179 – 184, 1986.
- [30] Horvath J. et Dyment F. et Mehrer H. Anomalous self-diffusion in a single crystal of [alpha]-zirconium. Journal of Nuclear Materials, 126(3):206 – 214, 1984.
- [31] Hood G.M. Point defect diffusion in [alpha]-zr. Journal of Nuclear Materials, 159 :149 175, 1988.
- [32] Neely H.H. Damage rate and recovery measurements on zirconium after electron irradiation at low temperatures. *Radiation Effects*, 3 :189 – 201, 1970.
- [33] Hood G.M. et Schultz R.J. et Jackman J.A. The recovery of single crystal [alpha]-zr from low temperature electron irradiation – a positron annihilation spectroscopy study. *Journal of Nuclear Materials*, 126(1):79 – 82, 1984.
- [34] Vialaret P. et Moreau F. et Bessis A. et Dimitrov C. et Dimitrov O. Etude des défauts ponctuels dans le zirconium irradié par les neutrons a 24 k. Journal of Nuclear Materials, 55(1):83 – 95, 1975.

- [35] Pande B.M. et Anand M.S. Low temperature (4.6 k) fast neutron irradiation of zirconium and zircaloys 2 and 4 : Dose and recovery studies. *Journal of Nuclear Materials*, 92(2-3):313 317, 1980.
- [36] Buckley S.N. et Bullough R. et Hayns M.R. The direct observation of irradiation damage in zirconium and its alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 89(2-3) :283 – 295, 1980.
- [37] Pichon R. et Bisogni E. et Moser P. Internal friction in neutron irradiated zirconium at 77 k. [frottement interne dans le zirconium irradie aux neutrons a 77 k.]. Radiation Effects, 20(3):159–168, 1973.
- [38] Beyeler M. et Adda Y. Détermination des volumes d'activation pour la diffusion des atomes dans l'or, le cuivre et l'aluminium. Le Journal de Physique, 29(4):345–352, 1968.
- [39] Leung W.-K. et Needs R. J. et Rajagopal G. et Itoh S. et Ihara S. Calculations of silicon self-interstitial defects. *Physical Review Letters*, 83(12) :2351–2354, 1999.
- [40] Legris A. et Poletz N. et Domain C. résumé étendu. In conférence Matériaux 2006, Dijon, 2006.
- [41] Woo C. H. et Liu X. Atomistic calculation of point-defect diffusion anisotropy and irradiation growth in alpha-zirconium. *Philosophical Magazine*, 87(16):2355–2369, 2007.
- [42] Pasianot R. C. et Monti A. M. A many body potential for -alpha-zr. application to defect properties. Journal of Nuclear Materials, 264(1-2) :198 – 205, 1999.
- [43] Stoller R. E. et Odette G. R. et Wirth B.D. Primary damage formation in bcc iron. Journal of Nuclear Materials, 251 :49 – 60, 1997.
- [44] Chen Z. et Kioussis N. et Ghoniem N. et Seif D. Strain-field effects on the formation and migration energies of self interstitials in α – fe from first principles. Physical Review B, 81(9) :094102, 2010.
- [45] Hood G.M. et Zou H. et Gupta D. et Schultz R.J. [alpha]-zr self-diffusion anisotropy. Journal of Nuclear Materials, 223(2):122 – 125, 1995.
- [46] Hood G.M. Diffusion in alpha-zr, hcp and open metals. Defect and Diffusion Forum, 95-98 :755–774, 1993.

- [47] Academie des Sciences. rapport sur la science et la technologie n°5 juillet 2000. In Editions Tec & Doc, editor, *Matériaux du nucléaire*. Lavoisier, 2000.
- [48] Banerjee S. Nuclear applications : Zirconium alloys. In K. H. Jurgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernard Ilschner (print), Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick Veyssiere (updates), editors, *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, pages 6287 6299. Elsevier, Oxford, 2001.
- [49] Le Noir de Carlan Y. Contribution à l'étude des phénomènes d'accéleration de la croissance en réacteur des alliages de zirconium - Influence du fer sur la formation des boucles de dislocation de type <c>. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1996.
- [50] Cheadle B.A. et Ells C.E. et Evans W. The development of texture in zirconium alloy tubes. *Journal of Nuclear Materials*, 23(2):199 – 208, 1967.
- [51] Franklin D.G et Adamson R.B. Implications of zircaloy creep and growth to light water reactor performance. *Journal of Nuclear Materials*, 159 :12 – 21, 1988.
- [52] Kelly P.M. Irradiation growth in Zirconium) (Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements. *Journal of Nuclear Materials*, page 123, 1975.
- [53] Holt R.A. Mechanisms of irradiation growth of alpha-zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 159 :310 – 338, 1988.
- [54] Carpenter G.J.C. et Northwood D.O. The contribution of dislocation loops to radiation growth and creep of Zircaloy - 2. Journal of Nuclear Materials, 56(3):260 – 266, 1975.
- [55] Ball C.J. The contribution of the intrinsic anisotropy of point defect diffusion rates to irradiation growth of zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 101(1-2):147-149, 1981.
- [56] Holt R.A. et Ibrahim E.F. Factors affecting the anisotropy of irradiation creep and growth of zirconium alloys. Acta Metallurgica, 27(8):1319-1328, 1979.
- [57] Woo C.H. et Gosele U. Dislocation bias in an anisotropic diffusive medium and irradiation growth. Journal of Nuclear Materials, 119(2-3) :219 – 228, 1983.
- [58] Philibert J. Atom Movements Diffusion and mass transport in solids. Editions de physique, 1991.

- [59] Woo C.H. Theory of irradiation deformation in non-cubic metals : Effects of anisotropic diffusion. Journal of Nuclear Materials, 159 :237 – 256, 1988.
- [60] Young W.M. et Elcock E.W. Monte carlo studies of vacancy migration in binary ordered alloys : I. Proceedings of the Physical Society, 89(3) :735–746, 1966.
- [61] de Diego N. et Osetsky Yu.N. et Bacon D.J. Structure and properties of vacancy and interstitial clusters in [alpha]-zirconium. *Journal of Nuclear Materials*, 374(1-2):87 – 94, 2008.
- [62] Christien F. et Barbu A. Effect of self-interstitial diffusion anisotropy in electronirradiated zirconium : A cluster dynamics modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2-3) :272 - 281, 2005.
- [63] Vineyard G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 3(1-2):121 – 127, 1957.